

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física I



TESIS DOCTORAL

**Estudio estructural por XRD y calorimetría de alcanatoatos de
cobre, litio, y otros metales**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Miguel Ramos Riesco

Directores

**José Antonio Rodríguez Cheda
Francisco Javier Martínez Casado**

Madrid, 2017

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Física I



ESTUDIO ESTRUCTURAL POR XRD Y CALORIMETRÍA DE
ALCANOATOS DE COBRE, LITIO, Y OTROS METALES

TESIS DOCTORAL

Miguel Ramos Riesco

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física I



ESTUDIO ESTRUCTURAL POR XRD Y CALORIMETRÍA DE ALCANOATOS DE COBRE, LITIO, Y OTROS METALES

Trabajo presentado para optar al Grado de Doctor en Ciencias por:

Miguel Ramos Riesco

Directores

José Antonio Rodríguez Cheda
Catedrático Emérito de la Universidad
Complutense de Madrid

Francisco Javier Martínez Casado
Doctor en Ciencias Químicas
Max IV Laboratory Lund University
Suecia

Madrid, 2015

A Nieves y a mi familia.

Agradecimientos

En primer lugar al profesor José A. Rodríguez Cheda, que ha sido el que me ha guiado en estos años de investigación y del que he aprendido lo que se sobre calorimetría y la organización del trabajo de investigación sin el que no hubiera sido posible realizar este trabajo.

Al Dr Francisco Javier Martínez Casado, que además de ser mi otro director de Tesis, ha estado siempre dispuesto a ayudar en todo. Me ha enseñado el fascinante mundo de los Rayos X y las estructuras.

A las profesoras María Isabel Redondo Yélamos y M^a Victoria García Pérez , por su inestimable ayuda en la interpretación de los espectros infrarrojos.

A la profesora Sol López de Andrés, por su ayuda en los primeros pasos con los rayos-X.

A la profesora Gloria Tardajos y al Dr Andrés Guerrero, por sus enseñanzas, consejos y apoyos en estos años.

A la profesores Concha Pando, Albertina Cabañas y Juan Antonio Renuncio por sus ayudas a resolver problemas relacionados con esta investigación.

Al profesor Ángel Sánchez Arenas, uno de los precursores en esta línea de investigación, por sus consejos y ánimos

A los CAI's de la UCM (Difracción de rayos X, Microscopía electrónica y de Técnicas geológicas) por su inestimable ayuda en la realización de distintos experimentos.

A los centros ESRF e ILL de Grenoble y MAX IV de Lund, por las facilidades dadas para realizar medidas.

A todos los doctorandos del Departamento que me han ayudado siempre que lo he necesitado.

A todos los componentes del Departamento de Química Física I de los que siempre que la he pedido, he recibido su ayuda.

Al Departamento de Química Física I, personalizado en la figura de su Director, las facilidades dadas para la realización de esta Tesis.

INDICE

	Página
Capítulo 1. Introducción _____	1
<i>Alcanoatos metálicos en general</i> _____	3
<i>Estado del tema al comienzo de esta investigación</i>	
<i>y objetivos</i> _____	6
Referencias _____	9
Capítulo 2 Metodología _____	13
Introducción _____	15
2.1 Técnicas experimentales _____	16
2.1.1 Calorimetría diferencial de barrido	
y Análisis Termo-Gravimétrico _____	16
2.1.2 Difracción de rayos X _____	25
2.1.3 Otras técnicas _____	32
<i>Espectroscopía infrarroja</i>	
<i>Microscopía óptica</i>	
<i>Resonancia magnética nuclear</i>	
<i>Microscopía electrónica: SEM, TEM-SAED</i>	
<i>Espectroscopía UV-vis</i>	
<i>Espectroscopía de Impedancia</i>	
<i>Magnetometría SQUID</i>	
<i>Difracción de neutrones.</i>	
<i>Espectroscopia de masas</i>	
2.2 Síntesis y cristalización _____	39
2.3. Estudio sistemático de diagramas de fase binarios por DSC _____	46
Introducción _____	46
2.3.1 Preparación de mezclas _____	48
2.3.2 Diagrama de entalpía-composición.	
Triángulos de Tamman _____	50
2.3.3 Deconvolución de la entalpía en	
procesos solapados _____	55
Referencias _____	58

Capítulo 3	Sales puras. Resultados y Discusión	63
	Introducción	65
	3.1 Sales de cobre	66
	<i>Polimorfismo. Estructuras cristalinas.</i>	
	<i>Comportamiento térmico de los polimorfos.</i>	
	<i>Mesomorfismo (cristal líquido columnar discótico).</i>	
	<i>Obtención de nanopartículas.</i>	
	3.2 Sales de litio	75
	<i>Alcanoatos de litio. Acetato de litio. Polimorfos e</i>	
	<i>Hidratos.</i>	
	3.3 Otros alcanoatos metálicos	79
	3.3.1 Sales de plomo	79
	3.3.2 Sales de manganeso	81
	3.3.3 Sales de talio	82
	Referencias	84
Capítulo 4	Sistemas binarios. Resultados y Discusión	87
	Introducción	89
	4.1 Sistemas Sal – Ácido. Diagramas de fase	89
	4.1.1 Sistema: decanoato de cobre(II) – ácido decanoico	
	4.1.2. Sistema: dodecanoato de talio(I) – ácido dodecanoico	
	4.2 Otros Sistemas	93
	4.2.1 Sistemas: propanoatos , butanoatos y pentanoatos	
	de litio y talio(I).	
	4.2.2 Sistema butanoatos de litio y plomo (II).	
	Referencias	97
Capítulo 5	Discusión integradora y Conclusiones	99
Capítulo 6	Summary	109

Artículo 1 (Capítulo 1).

J Therm Anal Calorim **2012**, *108*, 399–413.

The role of calorimetry in the structural study of mesophases and their glass states. _____ Anexo I-3

Artículo 2 (Capítulo 3.1)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2008**, *8*(7), 2547–2554

Monotropic Polymorphism in Copper(II) Decanoate. _____ Anexo I-21

Artículo 3 (Capítulo 3.1)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2015**, *15*, 2005–2016

New Advances in the One-Dimensional Coordination Polymer Copper(II) Alkanoates Series: Monotropic Polymorphism and Mesomorphism. _____ Anexo I-31

Supporting Information. _____ Anexo I-45

Artículo 4 (Capítulo 3.1)

(EN VIAS DE PUBLICACIÓN)

Metal alkanoates as nanoreactors: Copper(II) alkanoate polymorphs as selective template nanomatrices of CuO, Cu(OH)₂ and Cu nanoparticles. _____ Anexo I-77

Supporting Information. _____ Anexo I-85

Artículo 5 (Capítulo 3.2)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2011**, *11*, 1021–1032

Anhydrous Lithium Acetate Polymorphs and Its Hydrates: Three-Dimensional Coordination Polymers. _____ Anexo I-95

Artículo 6 (Capítulo 3.2)

J. Phys. Chem. B **2009**, *113*, 12896–12902

Structural and Thermodynamic Study

**on Short Metal Alkanoates: Lithium
Propanoate and Pentanoate.** _____ Anexo I-111

Artículo 7 (Capítulos 3.2; 3.3; 4.2.2)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2011**, *11*, 759-767
**Lithium and Lead(II) Butyrates Binary
System. Pure Compounds and an
Intermediate Salt: From 2D to 3D
Coordination Polymers.** _____ Anexo I-121

Artículo 8 (Capítulo 3.3)

CrystEngComm, **2012**, *14* (8), 2660-2668
**Luminescent lead(II) complexes: new three-
dimensional mixed ligand MOFs.** _____ Anexo I-133

Artículo 9 (Capítulo 3.3)

J. Mater. Chem. C **2014**, *2*, 9489–9496.
**Short lead(II) soaps: from weakly fluorescent
crystals to strongly phosphorescent and structurally
varied vitreous phases. A thermal, structural
and spectroscopic study.** _____ Anexo I-145
Supporting Information. _____ Anexo I-155

Artículo 10 (Capítulo 3.3)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2011**, *11*, 4080-4089
**Manganese(II) Butyrate-Based MOFs:
Structures, Thermal and Magnetic
Properties.** _____ Anexo I-175
Supporting Information. _____ Anexo I-187

Artículo 11 (Capítulos 3.3; 4.2.1)

J. Phys. Chem. B **2010**, *114*, 10075–10085
**Thermal and Structural Study of the
Crystal Phases and Mesophases in the
Lithium and Thallium(I) Propanoates
and Pentanoates Binary Systems: Formation**

**of Mixed Salts and Stabilization of the Ionic
Liquid Crystal Phase.** _____ Anexo I-193

Artículo 12 (Capítulo 4.1.1)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2015**, 15, 497–509

**Study of the Polymorphism in Copper(II)
Decanoate through Its Phase Diagram with
Decanoic Acid, and Texture of the Columnar
Thermotropic Liquid Crystal Developable
Domains in This and Similar Systems.** _____ Anexo I-207
Supporting Information. _____ Anexo I-223

Artículo 13 (Capítulo 4.1.2)

Libro RSEF. La investigación del Grupo Especializado de
Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y
Química. **2006** Eds. J. M. Ortiz de Zárate Leira y M. Khayet
Souhaimi. Real. Volumen único, pp 263-271

**Termotropismo y liotropismo en sistemas
binarios alcanoato de talio(I) y ácido alcanoico:
n-dodecanoato + n-dodecanoico.** _____ Anexo I-235

Artículo 14 (Capítulo 4.2.1)

RSC Advances **2011**, 1, 147-155

**Litium-thallium(I) butyrates binary system:
an intermediate salt and liquid crystal from non-
mesogenic compounds.** _____ Anexo I-249

ANEXO II Acrónimos utilizados _____ Anexo II-1

Capítulo 1.

Introducción

Nota.- Para agilizar la presentación de esta memoria se ha considerado conveniente que las primeras citas de este capítulo sean los 14 artículos¹⁻¹⁴ que constituyen la base de esta Tesis Doctoral, presentada en la “modalidad publicaciones”, citados por fecha de publicación. En el Anexo I se muestran estos trabajos en el orden en el que se presentan en esta memoria.

Introducción

Alcanoatos metálicos en general

Los alcanoatos metálicos, objeto de estudio en esta memoria de Tesis doctoral, se encuadran dentro de una familia más amplia de compuestos, las *sales orgánicas*¹⁵ que a su vez, pueden dividirse en dos subgrupos: *aniónicas* y *catiónicas* haciendo referencia a la carga del ion orgánico. Son ejemplos de sales orgánicas aniónicas los alcanoatos, o carboxilatos en general, o los alquil sulfatos de todos los metales; al grupo de las sales orgánicas catiónicas pertenecen los haluros y otros aniones de alquilamonio.

Los alcanoatos metálicos deben su importancia a su característica estructura molecular anfifílica, con una parte orgánica y otra inorgánica, es decir, *surfactantes*. Como tales, ya sean puras o en disolución, estas sales han sido ampliamente estudiadas por sus interesantes propiedades, en particular, los alcanoatos metálicos,¹⁵⁻²⁰ jabones metálicos $[\text{Me}(\text{Cn})_x]$ de ahora en adelante, donde Me es el catión metálico con carga positiva x , y n es el número total de carbonos en el anión alcanoato; se usará también $n\text{C}$ para representar el número de átomos de carbono en el alcanoato].

Además las sales orgánicas son conocidas también por presentar *polimorfismo* o *polimesomorfismo* de forma gradual, tanto monotrópico como enantiotrópico, dependiendo del tipo de transformaciones cristal-cristal y de desorden que va apareciendo en ellas al calentarlas. Los procesos o transiciones involucrados desde la fase de cristal totalmente ordenado a baja temperatura hasta la fase líquida isotrópica, constituyen lo que se conoce por *proceso de fusión escalonada* (*stepwise melting process*). De entre las cuatro mesofases⁹ conocidas: cristal plástico, fases rotor,²¹⁻²³ *condis*^{24,25} y cristal líquido, las tres últimas han aparecido en algunos de los alcanoatos metálicos estudiados, lo que las hace altamente atractivas desde el punto de vista químico-físico y de materiales. Todas estas mesofases están en estado sólido, a excepción de la de cristal líquido, que es fluida, siendo ésta la que tiene mayor interés científico y tecnológico y también la más conocida. Se atribuye erróneamente al biólogo austriaco Reinitzer el descubrimiento de esta mesofase, en el benzoato de colesterilo, en el año 1888. Sin embargo, la primera observación documentada fue en un cristal líquido iónico (no molecular) de un alcanoato metálico, el miristato de magnesio, como aparece documentado en la publicación de Heintz²⁶

El factor geométrico causante de la anisotropía de las sales inorgánicas, necesario, pero no suficiente, para su mesogenicidad, difiere de la de los cristales líquidos moleculares (que poseen un núcleo central o *core* rígido en forma de varilla, listón, disco, etc.), y consiste en una anisotropía de carga eléctrica, localizada en el caso de los alcanooatos en la nube electrónica de los iones carboxilato.²⁷ En cuanto a la cadena flexible alquílica, que juega un papel importante en la formación de las mesofases, no existe diferencia entre los cristales líquidos moleculares y iónicos.

Tal como indicaron Duruz *et al.*,²⁸ otro aspecto interesante de las sales orgánicas es la facilidad de *mover* una propiedad concreta de una sal determinada a otras condiciones de mayor interés (por ejemplo, la temperatura de fusión a cristal líquido), simplemente cambiando la carga y/o forma y tamaño del catión y/o anión. Desde el punto de vista tecnológico, es deseable que la mesofase de cristal líquido, por razones obvias, aparezca a temperatura ambiente. Se ha observado que la temperatura de fusión de cristal a mesofase disminuye considerablemente al modificar la cadena lineal saturada, sustituyéndola por cadenas de isomería estructural (p.e., 2,2-dioctil acetato de cobre(II)²⁹), con dobles o triples enlaces (p.e., sales de plomo(II) de ácidos carboxílicos alifáticos diacetilénicos),³⁰ o incluso con diferentes tipos de sustituyentes (p.e., 2,2-dioctil acetato de cobre(II).pirazina,²⁹ ciclohexil-butirato de plomo(II)³¹). En todos estos casos se observó una disminución de la temperatura de transición a temperaturas por debajo de 100°C. La razón de esta disminución radica en que las cadenas lineales pierden fuerzas de atracción de empaquetamiento debido a los dobles enlaces (posición *cis*), a los radicales alquílicos de la ramificación o a los grupos más voluminosos presentes en la cadena. Otro ejemplo destacable, en el intento de rebajar la temperatura de formación de cristal líquido, se llevó a cabo realizando estudios de sistemas binarios de sales orgánicas mesógenas (del mismo anión o catión), alcanzando descensos de hasta 60-80°C, con la aparición en el diagrama de fases de regiones homogéneas de cristal líquido liotrópico.^{32,33}

Una de las aplicaciones más importantes de los compuestos organometálicos conocidos por MOFs o CPs (del inglés “Metal Organic Frameworks” y “Coordination Polymers”, respectivamente)³⁴ en estado cristalino, consiste en la síntesis de materiales micro o nanoporosos, de tamaño “a medida”, útiles, entre otros usos, como materiales para almacenamiento de gases, por ejemplo hidrógeno.^{35,36} También tiene interés como catalizadores, para eliminar impurezas en el gas natural o en la separación de gases

nobles (Kr y Ar).³⁶ Otro aspecto interesante en estas sales es su dimensionalidad como polímeros de coordinación (CP o MOFs, de ahora en adelante) de una dos o tres dimensiones (1D, 2D, 3D-CP), tanto en fase cristalina como en alguna de las mesofases posibles.^{18,27,37-41} Tiene especial interés la revisión de Corkery⁴¹ en lo que se refiere al gran número de arquitecturas a partir de MOFs de metales de transición (Cu, Mn, Co, Ni, Zn, etc) o incluso de tierras raras (Eu, Tb, etc.), combinándolos, con ligandos como la bipyridina, ácido salicílico y otros muchos, y que exhiben interesantes propiedades físicas, como magnéticas, de óptica no lineal⁴²⁻⁴⁴ y fotoluminiscencia.^{45,46}

Dentro del campo de la Química Verde (Química Sostenible), muchas de estas sales pueden comportarse como *líquidos iónicos* o *cristales líquidos iónicos*, de acuerdo a la definición de la correspondiente comisión de la IUPAC (materiales en estado líquido iónico o de cristal líquido a temperaturas inferiores a 100°C).^{40,45}

Otro aspecto a tener en cuenta es la facilidad que tienen algunas de estas sales (por ejemplo, los alcanatoatos de plomo(II)^{11,23}) en formar estados vítreos de distinta naturaleza, dependiendo de la fase o mesofase que vitrifique. Se conocen hasta cinco estados vítreos: amorfo (del líquido isotrópico), y los correspondientes estados vítreos de las mesofases condis, rotor, cristal plástico y cristal líquido.⁹

Los diagramas de fase binarios desempeñan un papel muy importante en el estudio de estas series,⁴⁷ como se demostrará en el Capítulo 4, Diagramas de fase binarios. Son de especial interés los *sal-ácido* (ver apartado 4.1, formación de *jabones ácidos*, como los de los alcanatoatos de sodio, potasio y talio,¹ o como en el caso singular de los alcanatoatos de cobre(II)¹²) y *sal-sal* (de interés en la formación de sales mixtas de composición intermedia). (Ver Apartado 4.2)

El estudio de los miembros superiores de los alcanatoatos de cobre(II), plomo(II) y zinc (palmitatos, oleatos, estearatos, linoleatos) tiene interés en la conservación de obras de arte, como pinturas al óleo, en las que se utilizan pigmentos que contienen metales (plomo, cobre o zinc).^{48,49} Estas sales aparecen como productos de descomposición en la pintura (al reaccionar los pigmentos, como verdigris, blanco de plomo y blanco de zinc, con ácidos orgánicos generados por el óleo). De hecho, se utilizan directamente como desecante y como capa protectora final de la pintura contra los agentes medioambientales agresivos para las obras de arte. Este aspecto les confiere a estos compuestos un gran interés en el campo de la conservación del Patrimonio Artístico.

El interés de estas familias de sales orgánicas ha aumentado recientemente como precursores para la fabricación de películas cerámicas delgadas,⁵⁰ y para la síntesis de nanopartículas utilizando cristales líquidos liotrópicos como nanoreactores.⁵¹ En 2006, las nanopartículas de cobre se obtuvieron por primera vez por pirólisis de la mesofase del oleato de cobre (II).⁵² También, más recientemente se han utilizado dos sales orgánicas de cobre (II) para obtener nanopartículas de Cu, CuO y Cu(OH)₂, mediante una reacción heterogénea ácido-base, suspendiendo sus cristales en una disolución de NaOH.⁵³ En este sentido, la presencia de polimorfos en el decanoato de cobre(II), nos ha permitido usarlos como *nanoreactores o nanomoldes selectivos* para la obtención de CuO o Cu(OH)₂, en función del polimorfo utilizado.^{14*}

Estado del tema al comienzo de esta investigación y objetivos

Las 14 publicaciones en las que se basa esta memoria de Tesis Doctoral consisten, como no podría ser de otra forma, en trabajos de investigación inéditos y originales. Tal como se indica en el título explícitamente, la investigación consistió en el estudio químico físico (estructural y termodinámico), de cobre y de litio, pero también de otros metales (plomo, manganeso y talio). Con todo, lo más destacable de esta Tesis es el trabajo llevado a cabo en la serie de los alcanatoatos de cobre y de litio.

Son los trabajos que se refieren a la serie de los alcanatoatos de cobre(II) los llevados a cabo en mayor profundidad y que ejemplifican el estudio sistemático de estas sales, utilizando numerosas técnicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (TDA), espectroscopías de masas (MS), infrarroja (FTIR), Raman, difracción de rayos X en polvo (P-XRD) y monocristal (SC-XRD), dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS), análisis de función de distribución radial (PDF), resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN), de carbono 13 (¹³C-RMN), y de plomo 207 (²⁰⁷Pb-RMN). Las siglas que aparecen entre paréntesis se utilizarán a partir de ahora como acrónimos (ver apéndice al final de esta memoria). Esta serie de alcanatoatos de cobre(II) ha sido estudiada durante más de 40 años por diferentes investigadores (Giroud-Godquin, Guillon, Skoulios, Marchon, Maldivi e Ibn-Elhaj,^{16-c),54} Burrows,⁵⁵ etc.), a través de numerosas publicaciones y diferentes técnicas, quedando por resolver aspectos tan importantes como el *polimorfismo monotrópico y termotrópico*, o el efecto *endo-exo* (este efecto fue descrito como *oscillations* o *premelting effect*,⁵⁶ íntimamente relacionados entre sí. También es

* Este trabajo forma parte de la tesis doctoral como artículo en vías de publicación.

original y nuevo el descubrimiento de las sales de cobre como nanomoldes o nanoreactores de nanopartículas de Cu, CuO y Cu(OH)₂.¹⁴

A pesar de los estudios realizados a lo largo de las últimas décadas, un miembro de esta serie muestra la complejidad de la misma. Así, un nuevo polimorfo del decanoato de cobre (II),² con cadenas alquílicas interdigitadas de dos en dos (polimorfo B, ver Apartado 3.1) fue encontrado por primera vez y publicado en 2008,² después de una serie de complicaciones creyendo la muestra impura, hasta descubrir que, dependiendo del disolvente usado en la recrystalización, se obtenían dos polimorfos, con entalpías y temperaturas de fusión diferentes. Este miembro de la serie de los alcanos de cobre(II) había sido omitido por Guiroud *et al* en su artículo de 1992,⁵⁴ sobre toda la serie, en el que figuran todos los miembros, excepto el decanoato de cobre(II). Por otra parte, se resolvieron las estructuras desconocidas del Cu(C9)₂, polimorfo A y de un nuevo polimorfo C para todos los miembros con $9 \leq nC \leq 16$. De tal forma que el decanoato de cobre(II) posee tres estructuras polimórficas distintas, A, B y C, demostradas en esta Tesis,¹³ además de la estructura descrita por Lomer obtenida por un método de contra-difusión en gel.⁵⁷

Por otra parte, es de destacar también el estudio sobre la mesogenicidad de la serie de los alcanos de cobre(II), sobre la que se ha aportado importante información en cuanto a la estructura del cristal líquido columnar discótico se refiere, mediante el uso de los *diagramas de fase* sal-ácido, al hacer posible, por una parte, la obtención de texturas (*developable domains*), del cristal líquido columnar discótico de toda la serie, y por otra, la obtención de un monocristal del polimorfo C del Cu(C10)₂.¹² Esto último permitió la resolución del resto de los demás miembros de la serie usando sus difractogramas en polvo, refinados por medio del método Rietveld, partiendo de la hipótesis de isocristalinidad de todos ellos (ver Apartado 3.1).

Los alcanos de litio, de amplio uso industrial como agentes lubricantes,⁵⁸ habían sido abordados ampliamente desde el punto de vista termodinámico por varios autores (p. e., Ferloni, Franzosini y Westrum,^{59,60} y White y Ellis⁶¹), y donde el estudio de la naturaleza de las fases era conflictivo, faltando, además, un estudio estructural, que es lo que se ha hecho fundamentalmente en esta Tesis, en varios miembros cortos de esta serie,^{3,5,7} resolviendo las estructuras de hasta 3 nuevos hidratos del acetato de litio (se conocía el dihidratado), y 2 polimorfos del compuesto anhidro. Para esta serie se resolvieron las estructuras de los propanoato,³ butirato⁵ y pentanoato³ de litio puros,

ya publicados, y las de los compuestos del hexanoato al tetradecanoato, sin publicar. También han sido resueltas las estructuras de 4 sales mixtas de alcanos de litio y talio o plomo ($\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_3)_3$, $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_5)_3$, $\text{LiPb}(\text{C}_4)_3$).^{4,5,8}

Los artículos de investigación presentados en esta memoria de Tesis, por ejemplo la serie de los alcanos de cobre(II), además de originales, completan, desde nuestro punto de vista, el estudio de esta serie, porque se han resuelto los puntos más conflictivos (efecto endo-exo, polimorfismo-nuevos polimorfos, estructura y texturas de la mesofases) con el uso de diversas técnicas experimentales (calorimétricas, estructurales, espectroscópicas, etc.). En cambio, en otras series, el trabajo original consistió, entre otras medidas, en la resolución de las estructuras por difracción de rayos X en polvo y/o monocristal de compuestos puros o mezclas (sales puras o polímeros de coordinación y sales mixtas^{4,5,6,8,10,11}), completando de esta manera, los estudios ya realizados anteriormente por nuestro grupo en algunos sistemas.

Es decir, se puede asegurar que los objetivos inicialmente propuestos para la realización de esta tesis, no solo se han cumplido, sino que se han superado con creces.

Finalmente, cabe indicar e insistir que esta Tesis doctoral contribuye, no sólo con una descripción químico-física de alcanos metálicos, sino con una metodología sistemática también, al estudio de sales orgánicas en todas las fases y mesofases que presentan. Así, por ejemplo, se ha puesto en marcha la resolución estructural mediante difracción de rayos X en las fases cristalinas, y el uso de ésta y otras técnicas, como el análisis PDF y SAXS (no habituales en estos estudios), en el análisis de mesofases sólidas y fluidas de estas sales de gran interés industrial.

Se incluye en este capítulo la siguiente publicación, de carácter general, en la que se pretende resaltar la importancia de la Termodinámica (Calorimetría), en el estudio de materiales, en general, tomando como ejemplos algunas sales orgánicas en sus distintas fases y sus estados vítreos.

Art.1. J Therm Anal Calorim **2012**, *108*, 399–413

The role of calorimetry in the structural study of mesophases and their glass states

F. J. Martínez Casado • M. Ramos Riesco • M. I. Redondo Yélamos • A. Sánchez Arenas • J. A. Rodríguez Cheda

REFERENCIAS

- (1) Fernández-García, Marcos; Fernández-Martín, F.; Fernández-García, Marta; Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R. *Termotropismo y liotropismo en sistemas binarios alcanato de talio(I) y ácido alcanico: n-dodecanoato + n-dodecanoico*. En La Investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las R. S. E. de Física y Química **2006**, V. 3, pp. 263-271. Ed. R. S. E. de Física. Madrid.
- (2) Ramos, M.; Martínez, F. J.; López-Andrés, S.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Torres, M. R.; Garrido, L.; Cheda, J. A. R. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 2547–2554. *Monotropic Polymorphism in Copper(II) Decanoate*.
- (3) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J Phys Chem B.* **2009**; 113(39); 12896–902. *Structural and Thermodynamic Study on Short Metal Alkanates: Lithium Propanoate and Pentanoate*.
- (4) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; da Silva, I.; Labrador, A.; Redondo, M. I.; García Pérez, M. V.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 10075–10085. *Thermal and Structural Study of the Crystal Phases and Mesophases in the Lithium and Thallium(I) Propanoates and Pentanoates Binary Systems: Formation of Mixed Salts and Stabilization of the Ionic Liquid Crystal Phase*.
- (5) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Da Silva, I.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R. *RSC Adv.* **2011**, 1, 147–155. *Lithium-thallium (I) butyrates binary system: an intermediate salt and liquid crystal from non-mesogenic compounds*.
- (6) Martínez Casado, F. J.; Fabelo, O.; Rodríguez-Velamazán, J. A.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R.; Labrador, A.; Rodríguez-Blanco, C.; Campo, J.; Sánchez-Alarcos, V.; Müller, H. *Cryst Growth Des.* **2011**, 11, 4080–89. *Manganese(II) Butyrate-Based MOFs: Structures, Thermal and Magnetic Properties*.
- (7) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Redondo, M. I.; Choquesillo-Lazarte, D.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *Cryst Growth Des.* **2011**, 11, 1021–32. *Anhydrous Lithium Acetate Polymorphs and Its Hydrates: Three-Dimensional Coordination Polymers*.
- (8) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Da Silva I.; Redondo, M. I.; Labrador, A.; Cheda, J. A. R. *Cryst Growth Des.* **2011**, 11(3), 759–67. *Lithium and Lead(II) Butyrates Binary System. Pure Compounds and an Intermediate Salt: from 2D to 3D Coordination Polymers*.
- (9) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Redondo, M. I.; Sánchez Arenas, A.; Cheda, J. A. R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, 108, 399–413. *The role of calorimetry in the structural study of mesophases and their glass states*.
- (10) Martínez Casado, F. J.; Cañadillas-Delgado, L.; Cucinotta, F.; Guerrero-Martínez, A.; Ramos Riesco, M.; Marchese, L.; Rodríguez Cheda, J. A. *Crystengcom* **2012**, 14, 2660–68. *Luminescent lead(II) complexes: new three-dimensional mixed ligand MOFs*.
- (11) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R.; Cucinotta, F.; Fernández-Martínez, M.; Matesanz, E.; Marchese, L. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 9489–9496. *Short lead(II) soaps: from weakly fluorescent crystals to strongly phosphorescent and structurally varied vitreous phases. A thermal, structural and spectroscopic study*.
- (12) Ramos Riesco, M.; Martínez-Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; Fernández-Martínez, A.; López de Andrés, S. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 497–509. *Study of the Polymorphism in Copper(II) Decanoate through Its Phase Diagram with Decanoic Acid, and Texture of the Columnar Thermotropic Liquid Crystal Developable Domains in This and Similar Systems*.
- (13) Ramos Riesco, M.; Martínez-Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; da Silva, I.; Plivelic, T. S.; López de Andrés, S.; Ferloni, P. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15,

2005–2016. *New Advances in the One-Dimensional Coordination Polymer Copper(II) Alkanoates Series: Monotropic Polymorphism and Mesomorphism*.

(14) Ramos Riesco, M.; Martínez Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; Guerrero-Martínez, A.; Urones Garrote, E.; López-Andrés, S. (En preparación). *Metal alkanoates as nanoreactors: Copper(II) alkanoate polymorphs as selective template nanomatrices of CuO, Cu(OH)₂ and Cu nanoparticles*.

(15) Franzosini, P.; Sanesi, M., Eds. *Thermodynamic and Transport Properties of Organic Salts*; Pergamon Press, London **1980**.

(16) a) Skoulios, A.; Luzzati, V. *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 278-286; *La structure des colloïdes d'association. III. Description des phases mésomorphes des savons de sodium purs, rencontrées au-dessus de 100°C.* b) Gallot, B.; Skoulios, A. *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 826-831; *La Structure des Colloïdes d'Association. VI. Polymorphisme des Groupes Polaires dans les Phases Mésomorphes des Savons Alcalins Purs.* c) Abied, H.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Weber, P.; Giroud-Godquin, A. M.; Marchon, J. C. *Liq. Cryst.* **1987**, *2*(3), 269-279. (Este artículo fue reeditado como : *Liq. Cryst.* **2006**, *33* (11-12), 1249-1254). *Investigation of the structures of the crystalline and columnar phases of linear chain copper(II) alkanoates*.

(17) Giroud-Godquin, A. M., En *Handbook of Liquid Crystals*; Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess K. W., Vill V., Eds. ; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**, Vol. 2B, Chap. XIV, p.901.

(18) Donnio, B. *Current Opinion in Coll. Int. Sci.* **2002**, *7*, 371-394. *Lyotropic metallomesogens*.

(19) Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R.; Bruce, D. W. *Metallomesogens*, En *Comprehensive Coordination Chemistry II*. J.A. McCleverty, T.J. Meyer, Eds.; Elsevier, Oxford: **2003**. Vol. 7, chapter 7.9.; pp. 357-627.

(20) Binnemans, K.; Görrler-Walrand, C. *Chem Rev.* **2002**, *102*(6), 2303-2345. *Lanthanide-Containing Liquid Crystals and Surfactants*.

(21) Sirota, E. B.; King, H. E.; Singer, D. M.; Shao, H. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(7), 5809-5824. *Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study*.

(22) Martínez Casado, F. J.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Cheda, J. A. R.; Sánchez Arenas, A.; López de Andrés, S.; García-Barriocanal, J.; Rivera, A.; León, C.; Santamaría, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(18), 6826-6831. *Intermediate Rotator Phase in Lead(II) Alkanoates*.

(23) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Garrido, L.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*(51), 16601–16609. *A Novel Rotator Glass in Lead(II) Pentanoate: Calorimetric and Spectroscopic Study*.

(24) Wunderlich, B., Möler, M., Grebowicz, J., and Baur, H. Conformational Motion and Disorder in Low and High Molecular Mass Crystals, En “*Advances in Polymer Science*. Number 87”; Höcker, H., (Ed.), Springer-Verlag, Heidelberg, **1988**.

(25) Cheda, J.A.R.; Redondo, M.I.; García, M.V.; López-de-la-Fuente, F.L.; Fernández-Martín, F.; Westrum, E.F. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*(8), 3590-3598. *A thermophysical study of the melting process in alkyl chain metal n-alkanoates: The thallium (I) series*.

(26) Heintz W. *J Prakt Chem* **1855**; *66*, 1–51. *Über die fette*.

(27) Binnemans, K. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148-4204. *Ionic Liquid Crystals*.

(28) Duruz, J.J.; Michels, H. J.; Ubelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1971**, *322*, 281-289. *Molten Fatty Acid Salts as Model Ionic Liquids. I. Thermodynamic and Transport Parameters of Some Organic Sodium Salts*.

- (29) Attard, G. S.; Cullum, P. R. *Liq. Cryst.* **1990**, 8, 299-309. *Thermotropic mesomorphisms in a branched chain copper(II) carboxylate and pyrazine complex.*
- (30) Attard, G. S.; West, Y. D. *Liquid Crystals* **1990**, 7, 487-494. *Lead(II) alkadiynoates. A novel class of liquid-crystalline precursors to poly(diacetylenes).*
- (31) Burrows, H. D.; Bloor, D. M.; Win-Jones, E., Eds *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems*, Kluwer, Dordrecht **1990**, p. 415.
- (32) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Cheda, J. A. R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 87, 73–77. *RUBIDIUM AND LITHIUM BUTANOATES BINARY PHASE DIAGRAM Formation of a stable lyotropic liquid crystal phase and two mixed salts.*
- (33) Mirnaya T. A.; Volkov, S. V. *Ionic Liquid Crystals as Universal Matrices (Solvents). Main Criteria for Ionic Mesogenicity.* En *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. R. D. Rogers et al., Eds.; NATO Science Series; Kluwer Academic Publ: **2003**. pp. 439–456.
- (34) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suhh, M. P.; Reedijk, J. *CrystEngComm.* **2012**, 14, 3001-3004. *Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines.*
- (35) Susumu Kitagawa, Ryo Kitaura, and Shin-ichiro Noro *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334 –2375. *Functional Porous Coordination Polymers.*
- (36) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626–636. *Metal–organic frameworks—prospective industrial applications.*
- (37) Polishchuk, A. P.; Timofeeva, T. V. *Russian Chemical Reviews* **1993**, 62, 291-321. *Metal-containing liquid-crystal phases.*
- (38) Giroud-Godquin, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1485-1499. *My 20 years of research in the chemistry of metal containing liquid crystals.*
- (39) Molochko, V. A.; Rukk, N. S. *Russ. J. Coord. Chem.* **2000**, 26 (12), 829-846. *Mesomorphic Complex Compounds.*
- (40) Ivan J. B. L.; Chandra Sekhar, V. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3498–3512. *Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety.*
- (41) Corkery, R.W. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, 13, 288-302. *Metal organic framework (MOF) liquid crystals. 1D, 2D and 3D ionic coordination polymer structures in the thermotropic mesophases of metal soaps, including alkaline earth, transition metal and lanthanide soaps.*
- (42) Lyashchova, A.; Ferodenko, D.; Klimusheva, G.; Dmitruk, I.; Bugaychuk, S.; Mirnaya, T. *Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers, (CAOL)* **2013**, 9-13. September, Sudak, Crimea, Ukraine, 217-219. *Photonics of new metal alkanoate composites contained semiconductor nanoparticles.*
- (43) Lyashchova, A.; Fedorenko, D.; Garbovskiy, Y.; Klimuseva, G.; Mirnaya, T.; Asaula, V. *Liquid Crystals* **2013**, 40(10), 1377-1382. *Strong thermal optical nonlinearity caused by CdSe nanoparticles synthesised in smectic ionic liquid crystal.*
- (44) Klimusheva, G.; Mirnaya, T.; Garbovskiy, Y. *Liquid Crystals Reviews*, **2015**, 3, 28–57. *Versatile nonlinear-optical materials based on mesomorphic metal alkanoates: design, properties, and applications.*
- (45) Martínez Casado, F. J.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, 39, 455–461. *Short chain lead (II) alkanoates as ionic liquids and glass formers: A d.s.c., X-ray diffraction and FTIR spectroscopy study.*

- (46) Bao-Hui, Y.; Ming-Liang, T.; Xiao-Ming, C. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 545–565. *Metal-organic molecular architectures with 2,2'-bipyridyl-carboxylate ligands*.
- (47) Franzosini, P.; Ferloni, P. *En Molten Alkali Metal Alkanoates*, IUPAC Solubility Data Series, Schiraldi, A.; Spinolo, G., Eds.; Pergamon Press: Oxford, **1988**, Vol. 33.
- (48) Favaro, M.; Vigato, P. A.; Andreotti, A.; Colombini, M.P. *Journal of Cultural Heritage*, **2005**, 6, 295-305. *La Medusa by Caravaggio: characterisation of the painting technique and evaluation of the state of conservation*.
- (49) Keune, K.; Boon, J. J. *Anal. Chem.* **2004**, 76, 1374-1385. *Imaging Secondary Ion Mass Spectrometry of a Paint Cross Section Taken from an Early Netherlandish Painting by Rogier van der Weyden*.
- (50) Grivel, J. C.; Zhao, Y.; Tang, X.; Pallewatta, P. G. P. A.; Watenphul, A.; Zimmermann, M. V. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2014**, 106, 125-131. *Thermal decomposition of yttrium(III) valerate in argon*.
- (51) Dellinger, T. M.; Braun, P. V. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2201-2207. *Lyotropic Liquid Crystals as Nanoreactors for Nanoparticle Synthesis*.
- (52) Kim, Y. H.; Kan, Y. S.; Jo B. G.; Jeong, J.H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, 445, 231/[521]-238/[528]. *Synthesis of Cu Nanoparticles Prepared by Using Thermal Decomposition of Cu-oleate Complex*.
- (53) Park, S.-H.; Leeb, Y.-J.; Huh, Y.-D. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11763-11765. *Inorganic-organic chain assemblies as lamellar nanoreactors for growing one-dimensional Cu(OH)₂ and CuO nanostructures*.
- (54) Ibn-Elhaj, M.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Giroud-Godquin, A. M.; Maldivi, P. *Liq. Cryst.* **1992**, 11 (5), 731–744. *Structural study of crystalline and columnar copper (II) soaps*.
- (55) Burrows, H. D.; Ellis, H. A. *Thermochim. Acta* **1982**, 52, 121–129. *The thermal behaviour and spectral properties of some long chain copper(II) carboxylates*.
- (56) Giroud-Godquin, A. M.; Marchon, J. C.; Guillon, D.; Skoulios, A. *J. Phys. Lett. (Paris)* **1984**, 45, L681–L684. *Discotic mesophase of copper(II) laurate*.
- (57) Lomer, T.R.; Perera, K. *Acta Crystallogr. B* **1974**, 30, 2912-2913. *Anhydrous Copper(II) Decanoate*.
- (58) Nora, A., Szczepanek, A. and Koenen, G.. *Metallic Soaps*. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VHC Verlag: **2001**, pp. 1–16.
- (59) Franzosini, P.; Sanesi, M.; Cingolani, A.; Ferloni, P. *Z. Naturforsch.* **1980**, 35a, 98–102. *On the Thermal Behaviour of the n-C₁₃– n-C₂₀ Lithium Soaps*.
- (60) Ferloni, P.; Westrum, E. F. *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64 (1), 73–78. *Thermodynamic properties of lithium n-alkanoates*.
- (61) a) White, N. A. S.; Ellis, H. A. *J. Mol. Struct.* **2008**, 888, 386-393. *Room temperature structures and odd–even behaviour of a homologous series of anhydrous lithium n-alkanoates*.
b) White, N. A. S.; Ellis, H. A.; Nelson, P. N.; Maragh, P. T. *J. Chem. Thermodynamics* **2011**, 43, 584-590. *Thermal and odd–even behaviour in a homologous series of lithium n-alkanoates*.

Capítulo 2.

Metodología

Introducción

En este capítulo se describirán, en primer lugar y con mayor o menor extensión, las técnicas utilizadas en esta investigación, dependiendo de la importancia que han tenido en la consecución de los objetivos propuestos y por lo tanto en la elaboración de los artículos que se presentan en esta Memoria. Las técnicas que han proporcionado el grueso de los resultados y que han permitido sentar las bases de esta investigación han sido las calorimétricas, especialmente el DSC, y de difracción de rayos X en polvo y monocristal, sin olvidarse de otras asociadas con los rayos X, como HRPD, PDF, SAXS, o análisis microestructural, que han permitido la resolución de numerosas estructuras.

En el estudio químico-físico de sales orgánicas, como para cualquier compuesto en general, el uso de distintas técnicas instrumentales conduce hacia un conocimiento profundo de estas sustancias, de tal manera que cuantas más técnicas se utilicen tanto mejor es la información obtenida. Además, en esta memoria se han estudiado familias de compuestos, porque permite obtener una información adicional muy valiosa al poderse establecer entre ellos reglas de correlación en su comportamiento. Así, se ha realizado un análisis completo de algunos alcanoatos metálicos, recurriendo para ello a técnicas variadas. Este estudio es más completo cuando se realiza en función de la temperatura, necesario para poder estudiar las diferentes fases que van apareciendo. En este sentido, no fue fácil realizar estas medidas, ya que no todos los grandes equipos, como por ejemplo, de difracción de rayos X, o espectroscópicos (RMN o FTIR), poseen una cámara de temperatura adecuada que lo permitiese.

Aunque como veremos, el DSC es la técnica básica en esta memoria, solo proporciona información termodinámica; cuando ha sido necesario, se ha recurrido a otras herramientas, para esclarecer otro tipo de características o propiedades de las sustancias, como por ejemplo, el uso de la microscopía óptica en el estudio de texturas en mesofases. O bien, la combinación de diversas técnicas, como DSC, SC-XRD, P-XRD y RMN, permitió descubrir y comprobar la existencia¹ de un polimorfo interdigitado en el $\text{Cu}(\text{C10})_2$. Otro ejemplo es el de la combinación de DSC, P-XRD y PDF en el diagrama de fases $\text{Cu}(\text{C10})_2 + \text{HC10}$, demostrando la existencia de aductos, asociaciones moleculares, o descubrir un nuevo polimorfo en la sal pura.²

Así pues, esta Tesis no pretende ser una compilación de datos, sino que trata de ser un estudio químico-físico riguroso, con una caracterización completa, en la medida de lo posible, de estos alcanatoatos de metálicos.

En este capítulo se describe también de forma general la síntesis, cristalización, purificación, de las sales orgánicas puras, ya que la mayoría no son comerciales, así como de las sales mixtas reportadas aquí por primera vez.

Por último, y de una manera exhaustiva, se explica en este capítulo el método de resolución de diagramas por DSC en sistemas binarios, ya que en estos es donde aparecieron las sales mixtas.

Los errores de los datos numéricos obtenidos en algunas técnicas experimentales se detallan a continuación, al final de la descripción de cada una de ellas.

2.1 Técnicas experimentales

2.1.1 DSC y Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

DSC

La Termodinámica es una ciencia exacta, macroscópica y a la vez experimental y como tal, la calorimetría es una de las principales técnicas para el estudio de materiales. La calorimetría adiabática es la técnica más precisa, pero no es comercial y se necesitan cantidades que ocupen como mínimo 1 cm³. Hace algunos años, desde 1963, la casa Perkin-Elmer desarrolló por primera vez la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (el modelo DSC-1),³ conocida en el campo de la calorimetría por DSC, iniciales de su nombre en inglés. Esta técnica, no tan precisa como la anterior, presenta enormes ventajas: es comercial, se necesitan cantidades de muestra del orden del mg, están informatizados su manejo y tratamiento de datos mediante *software* en ordenadores personales y, por tanto, de gran versatilidad, pudiéndose hacer en un mismo experimento varios registros (calentamientos y enfriamientos a distintas velocidades). A diferencia de la calorimetría adiabática, que usa estándares eléctricos solamente, la calorimetría DSC necesita calibrados con sustancias patrón, tanto para la temperatura como para las medidas de calor.

Tipos de calorímetros DSC (convencional, modulado (MDSC), ultra-rápido y térmico diferencial (DTA))

En la actualidad, la mayoría de los calorímetros comerciales podrían clasificarse en dos grupos: 1) DSC de flujo de calor (*Heat Flux DSC*) y 2) DSC de potencia compensada

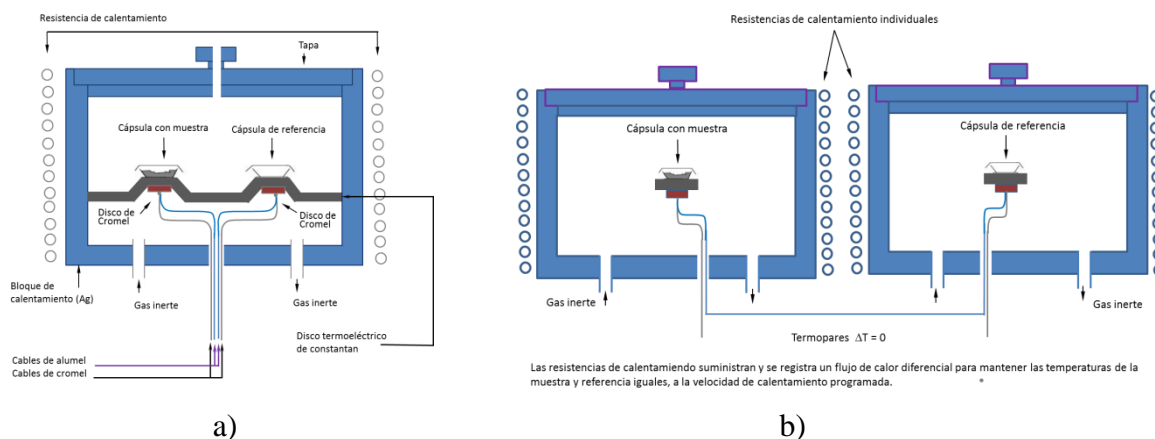


Figura 2.1.1 Dibujo esquemático mostrando las diferencias fundamentales entre los dos tipos mayoritarios en el mercado de calorímetros DSC: a) de flujo de calor; b) de potencia compensada.

(*Power Compensated DSC*) (ver figura 2.1.1). La diferencia consiste en que en el grupo 1), los soportes donde se colocan las dos cápsulas (con muestra y referencia) se encuentran en el mismo horno, mientras que en el otro tipo, existe un horno

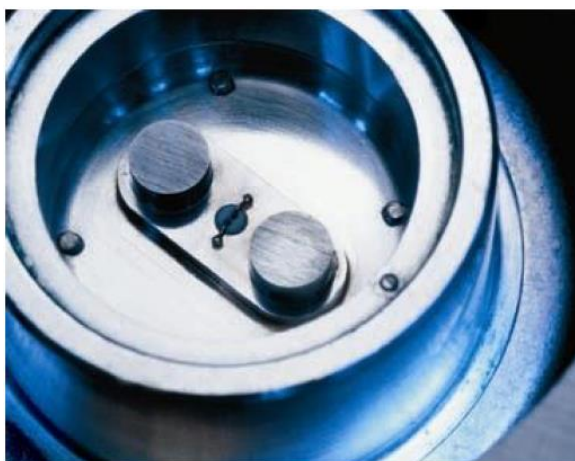


Figura 2.1.2 Fotografía del horno del DSC abierto, donde se muestran el bloque de plata, la plataforma de constantan, las soldaduras de los termopares y los soportes de las cápsulas.

independiente para cada una de ellos. Otra diferencia importante está en los sensores de temperatura: en el primer grupo los sensores de temperatura son normalmente termopares, mientras que en el segundo los sensores de temperatura suelen ser de resistencia de platino. En el primer grupo, el calentamiento de las dos cápsulas se produce por conducción desde una única resistencia eléctrica anclada en el horno

de plata pura (de una sola pieza, excepto la tapa, también de plata). Los dos soportes de las cápsulas, a los que están anclados las soldaduras de sendos termopares, están conectados por una pieza-puente de constantan, por el que fluirá calor en una u otra

dirección (dependiendo de que el proceso sea endo o exotérmico) para compensar el retraso de temperatura por la diferente *carga térmica* de la cápsula con muestra o vacía (ver Figura 2.1.1 a), para detalles). El horno es de plata con el fin de conseguir rápidamente uniformidad de temperatura, debido a la elevada conductividad térmica que posee este material, Figura 2.1.2. A través de los termopares se mide ΔT entre muestra y referencia y a partir de esta lectura y tal como se explica más adelante, el DSC es capaz de registrar el flujo diferencial de calor que se produce para conseguir mantener constante la velocidad de calentamiento programada.

En cambio, en el segundo grupo existen dos resistencias de calentamiento, una en cada soporte, y se mide el flujo diferencial de calor para mantenerlas a la misma temperatura y velocidad de calentamiento programada. Aunque esto es sin lugar a duda una ventaja, el primer grupo consigue líneas base más uniformes de forma automática.

Características técnicas del calorímetro utilizado en esta investigación.

Pertenece al primer grupo, y se trata de un calorímetro *DSC de la casa TA Instruments, modelo Q20*, con posibilidad de usarse en modo *estándar* o *modulado*. Además, el calorímetro está conectado a un sistema de enfriamiento (RCS), que permite realizar medidas controladas desde unos -90°C ; el límite superior de temperatura que puede alcanzarse con este calorímetro es de 550°C , con el RCS conectado. En estas condiciones pueden utilizarse cápsulas de aluminio, porque este metal funde a temperatura más alta ($T_f, \text{Al} = 660.37^{\circ}\text{C}$). Sin RCS, el límite superior de temperatura es de 725°C , usando materiales que fundan a temperaturas superiores. El calorímetro está conectado mediante una interfase a un ordenador, desde el que, con ayuda del programa *TA Instrument Explorer*, pueden programarse los experimentos y grabarse los ficheros con los termogramas. Posteriormente, de estos ficheros se podrá obtener toda la información termodinámica (temperaturas, entalpías y entropías de todo tipo de transiciones, transiciones vítreas, etc) mediante el potente programa de cálculo y gráficos *Universal Analysis*, que la casa TA permite bajarse de la Web a cualquier usuario que lo desee.

Accesorios usados y condiciones experimentales en la calorimetría DSC.

Balanza. En todos los casos se ha utilizado una microbalanza de la casa Mettler, modelo MT5, con una precisión de ± 0.001 mg, pesando siempre cantidades de muestra entre 5- 15 mg.

Cápsulas. Se utilizaron siempre cápsulas de aluminio herméticas (para volátiles), debido a la formación de fases fluidas (de cristal líquido y de líquido isotrópico), excepto en la medida de temperatura de pirólisis de algunas sustancias (p.e., en la serie de alcanos de cobre), que se usaron cápsulas especiales (cápsulas de alta presión) de la casa Seiko resistentes hasta presiones de unas 30 atm.

Atmósfera de gas inerte en el horno y velocidad de calentamiento. Las medidas se realizaron en atmósfera de $N_2(g)$ seco, a un flujo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y generalmente a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Calibrados. Los patrones utilizados en la calibración de los aparatos (DSC y SDT) fueron muestras de indio y estaño, suministradas por la casa comercial, con unas purzas $>99.999\%$ y $>99.9\%$, respectivamente, y de ácido benzoico (pureza $>99.97\%$), procedente del NIST, antiguo NBS (lote 39i). Los calibrados de temperatura, entalpía y línea base se realizaron (y se almacenaron) a distintas velocidades de calentamiento, para usarlas en las correspondientes condiciones de medida llevadas a cabo en los distintos experimentos (especialmente para medidas de T_g y/o $T_{\text{cristalización}}$ a distintas velocidades de calentamiento en su estudio cinético).

Principio de operación de un calorímetro de flujo de calor

Para entender someramente el funcionamiento de este calorímetro tenemos que remitirnos a la siguiente ecuación termodinámica:

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

o, en forma diferencial respecto al tiempo, t ,

$$dH/dt = C_p dT/dt$$

donde dH/dt , representa el flujo de calor y dT/dt , la velocidad de calentamiento.

Por otra parte, el principio de flujo en el que se fundamenta este calorímetro se puede considerar como una adaptación de la ley de Ohm, donde la intensidad de corriente equivaldría al *flujo diferencial de calor* entre (...los flujos que llegan a...) la muestra y la referencia, la diferencia de potencial eléctrico al gradiente de temperatura entre muestra y referencia (ΔT), y la resistencia eléctrica a la resistencia térmica (R) de la pieza-puente de constantán que une los soportes de la muestra y la referencia. Así:

$$\text{Flujo de calor} = \frac{\Delta T}{R} k_1 k_2$$

donde k_1 y k_2 , son dos constantes (...de proporcionalidad...) de calibración. k_1 la mide el fabricante y k_2 , la obtiene el usuario de modo apropiado.

Otras características básicas de la calorimetría diferencial de barrido

Las principales magnitudes termodinámicas que pueden medirse con esta técnica calorimétrica son:

- Medida de pureza de muestras en sus puntos de fusión. El procedimiento se basa en el descenso crioscópico de Van't Hoff, por lo que solo detecta impurezas solubles en la fase fluida e insoluble en fase sólida.
- Calor específico.
- Temperatura y entalpía de diferentes tipos de transiciones de fase.
- Temperaturas de transiciones vítreas.
- Temperatura y entalpías de cristalización.
- Resolución de diagramas de fase (ver Apartado 2.3)

Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (M-DSC).

Tiene su origen en 1993. Fue desarrollada por Reading *et al.*^{3,4} y comercializada por TA Instruments.

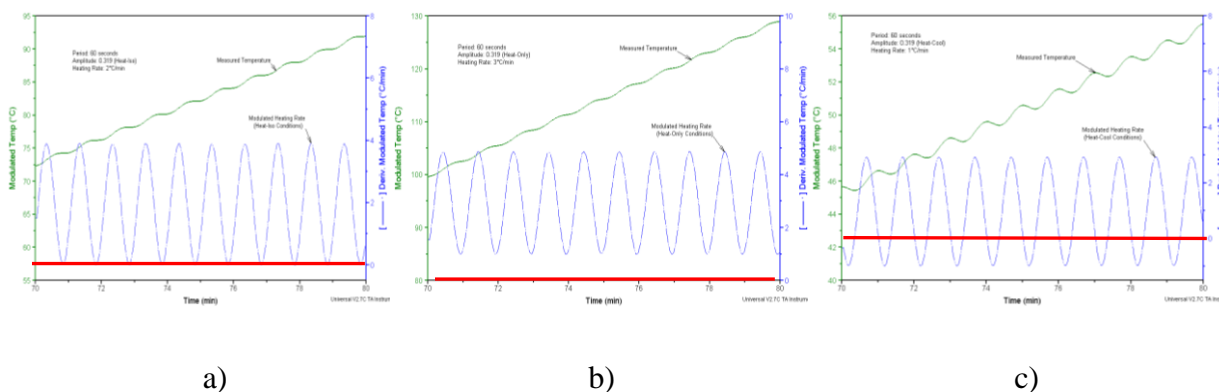


Figure 2.1.3 Modulación de temperatura: a) isoterma; b) solo calentamiento; c) calentamiento-enfriamiento.

Como resultado de esta modulación, existen tres variables experimentales que pueden ser modificadas para mejorar los resultados del M-DSC: la velocidad de calentamiento, y la amplitud y frecuencia de la modulación. La siguiente ecuación muestra los efectos que esas variables pueden tener en los resultados,

$$dQ/dt = (dT/dt) [C_p + f'(t, T)] + f(t, T)$$

donde: dQ/dt , es el flujo diferencial de calor (de la muestra); dT/dt , la velocidad de calentamiento; C_p , la capacidad calorífica de la muestra; t , el tiempo; T , la temperatura; $f'(t,T)$, la componente termodinámica de la capacidad calorífica al flujo de calor; y $f(t,T)$, la componente cinética del flujo de calor. Esta ecuación muestra dos contribuciones al flujo del calor total, una que depende de la velocidad de calentamiento y la otra depende tan solo de la temperatura. Estas dos contribuciones dependen del tipo de transición evaluada. Así, las transiciones que dependen de la velocidad de calentamiento, tienden a ser más grandes cuando se evalúan usando velocidades de calentamiento más rápidas, y reciben el nombre de *reversing*^{*}; por ejemplo, transiciones en las que se puede someter la muestra a calentamientos y enfriamientos cíclicos pasando siempre por los mismos estados inicial y final. Por otra parte, las transiciones que solo dependen de la temperatura reciben el nombre de *nonreversing*, porque no pueden dar marcha atrás por enfriamiento después de un calentamiento. Ejemplos de transiciones o efectos *reversing*: capacidad calorífica, transiciones vítreas y la mayoría de las fusiones; ejemplos de transiciones o efectos *nonreversing*: evaporación, sublimación, cristalización, descomposición, algunas fusiones.

Las tres variables experimentales citadas anteriormente no son independientes entre sí, quedando relacionadas entre sí por la fórmula:

$$T_{amp} = H_r \times \frac{P}{2\pi \times 60}$$

donde: T_{amp} = amplitud de temperatura máxima (°C) (solo calentamiento)
 H_r = velocidad de calentamiento media (°C/min)
 P = periodo (s)
 60 = convierte s en min

En la tabla siguiente aparecen tabuladas algunas combinaciones de valores de estas tres magnitudes, útiles en el manejo de la técnica M-DSC. En la Figura 2.1.4 se muestran las gráficas obtenidas en M-DSC en una muestra de acetato de litio anhidro.

* En esta memoria no se traducen los términos *reversing* y *nonreversing*, para no confundirlos con los termodinámicos *reversible* e *irreversible*, pues son diferentes. Por ejemplo, una cristalización fría, que se produce calentando un líquido metaestable, nunca podrá ser *reversing*, porque los cristales en la parte correspondiente al enfriamiento del modulado no pueden volver al estado líquido. Una transición vítrea, que es un fenómeno cinético, es, sin embargo, un fenómeno *reversing*, pues puede retroceder dentro del modulado al enfriar. Sin embargo existen fusiones que pueden ser *reversing* y *nonreversing*, dependiendo del compuesto que del que se trate. Por ejemplo, el equilibrio sólido-líquido del agua, en el que al calentar funde el hielo y al enfriar el agua líquida solidifica, es *reversing*.

Tabla 2.1.1 Máxima amplitud (°C) en modo *heat-only* (solo calentamiento).

	Velocidad de calentamiento/°C·min ⁻¹						
	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10
10	0.003	0.005	0.013	0.027	0.053	0.133	0.265
20	0.005	0.011	0.027	0.053	0.106	0.265	0.531
30	0.008	0.016	0.040	0.080	0.159	0.398	0.796
40	0.011	0.021	0.053	0.106	0.212	0.531	1.062
50	0.013	0.027	0.066	0.133	0.265	0.663	1.327
60	0.016	0.032	0.080	0.159	0.318	0.796	1.592
70	0.019	0.037	0.093	0.186	0.372	0.929	1.858
80	0.021	0.042	0.106	0.212	0.425	1.062	2.123
90	0.024	0.048	0.119	0.239	0.478	1.194	2.389
100	0.027	0.053	0.133	0.265	0.531	1.327	2.654

En la Figura 2.1.4 a) se muestran los datos *output* recopilados por el *software* del calorímetro (flujo de calor modulado vs temperatura y su derivada). Esta curva experimental se deconvoluciona (por transformadas de Fourier), obteniéndose las curvas convencional y sus dos componentes *reversing* y *nonreversing*, tal como se muestran en la Figura 2.1.4 b). En ella puede observarse que la transición

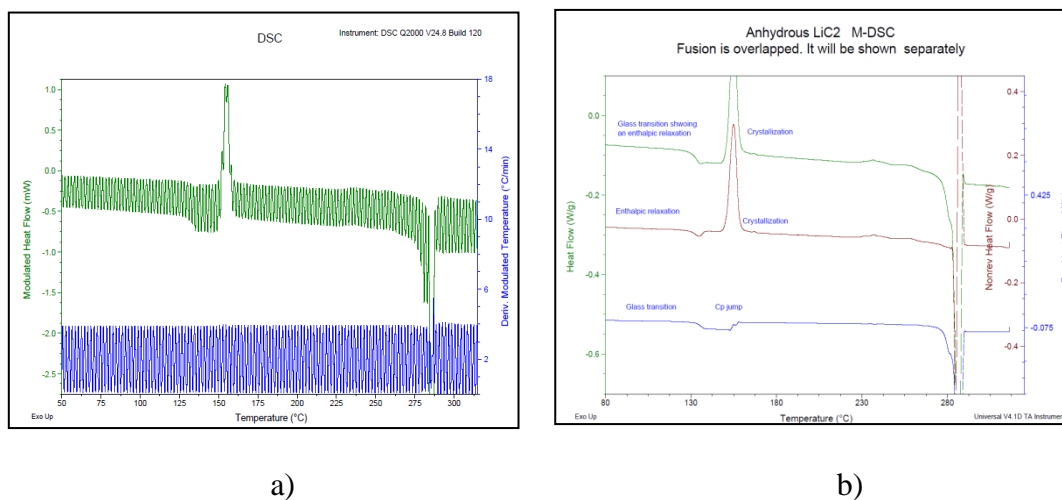


Figura 2.1.4 Termogramas obtenidos por M-DSC en acetato de litio anhidro. a) Datos obtenidos en esta Tesis directamente del calorímetro; b) deconvolución de los datos anteriores. (Para explicación, ver texto)

vítrea es *reversing* y la relajación entálpica de ésta, así como la cristalización, aparecen como efectos *nonreversing*. La fusión, en este caso, posee las dos componentes. (Estas gráficas forman parte de un estudio sin publicar del acetato de litio anhidro).

Simultaneous DSC–TGA

Los análisis termogravimétricos de esta Tesis fueron llevados a cabo en un aparato DSC-TGA simultáneos (SDT, *Simultaneous DSC–TGA*), de la casa *TA Instruments*, modelo TA-SDTQ600, que permite simultanear medidas de Termobalanza (TGA) y medidas de DSC. Los experimentos se pueden llevar a cabo, en atmósfera de nitrógeno (fluyendo a $100.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), desde temperatura ambiente hasta 900 K, a velocidades de calentamiento ente 3 y $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, usando crisoles de platino. Para los compuestos de cobre se usaron crisoles de Al, con el fin de evitar la aleación del Cu, que se obtiene en la pirólisis, con el Pt, sin sobrepasar los 550 K, límite de temperatura alcanzable con cápsulas de aluminio. Este aparato simultáneo de dos técnicas calorimétricas es muy preciso en cuanto a la termobalanza se refiere, pero por su naturaleza es menos sensible como DSC, que el calorímetro DSC de la casa *TA Instruments*, modelo Q20, descrito más arriba. No obstante el SDT presenta la ventaja, en sustancias complejas, por ejemplo, hidratos, compuestos que sufren cualquier tipo de descomposición, etc., de servir de prevención de posibles accidentes en el calorímetro DSC, más preciso. Además, da información, aproximada de las transiciones de fase que no llevan asociadas pérdidas de masa. Incluso la casa comercial, *TA Instruments*, recomienda realizar esta práctica en estos experimentos.

El Análisis Térmico Diferencial (ATD o DTA)

Aunque esta técnica de ATD no es un DSC, está considerada como técnica calorimétrica dentro del análisis térmico, porque con ella se puede obtener prácticamente la misma información termodinámica. Tiene la ventaja sobre el DSC de poder utilizarse hasta temperaturas superiores a 1000°C (por ejemplo, para el estudio de materiales cerámicos). La diferencia fundamental con los DSC consiste en que el DTA registra las diferencias de temperatura en función del tiempo, entre las cápsulas con muestra y vacía (referencia). Esta diferencia se produce para mantener constante la velocidad de registro programada. Los termogramas de un DTA no registran (ni calculan) el flujo diferencial de calor.

DSC ultra rápido

Uno de los desarrollos más sorprendentes y recientes en la técnica del DSC^{3,5} ha sido el descubrimiento de calorímetros que permiten calentar a velocidades muy altas, cientos de grados por minuto, y sin embargo, obtener datos excelentes. Los primeros

trabajos realizados en DSC de altas velocidades, a comienzos del siglo XXI, se deben a Pijpers *et al.*⁶ Al principio se creía que podría ser contraproducente, pero se demostró que era justo lo contrario. En algunas aplicaciones se pueden obtener datos más precisos y significativos que la información que se obtiene con los DSC convencionales. Se consideran alta velocidad valores superiores a 20°C/min. Las temperaturas de transición crecen al aumentar la velocidad de calentamiento, por lo que se necesita un calibrado del calorímetro en función de ésta.

Una de las ventajas de esta técnica consiste en su alta sensibilidad, ya que cuanto más grande es la velocidad de calentamiento mayor es el tamaño del pico del fenómeno termodinámico, permitiendo medir con masas más pequeñas o de baja energía. Otra ventaja de la calorimetría de alta velocidad es que elimina los efectos de envejecimiento no deseados. Esta técnica también es capaz de separar fenómenos que aparecen superpuestos, u ocultos debajo de una transición, si tienen cinéticas de formación muy diferentes. Esta técnica resultó ser muy útil en el estudio de las cinéticas de transición y cristalización en polímeros.

El calorímetro utilizado en esta Tesis, aunque no es de este tipo, ha permitido llevar a cabo estudios cinéticos de cristalización y transición vítrea midiendo a velocidades variable de hasta 100°C/min.⁷

Errores de las medidas

Por otra parte, es preciso advertir a la hora de dar valores de temperaturas y entalpía de transición, que el error de ambas medidas en el calorímetro utilizado resultó ser de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ y $\pm 0,1 \text{ mJ}\cdot\text{mg}^{-1}$, respectivamente. El DSC, como técnica microcalorimétrica que es, exige llevar a cabo como mínimo tres medidas experimentales sobre muestras distintas, que conducirán a un resultado medio de las mismas; debido a lo cual, hay que realizar un tratamiento de errores sobre estos valores medios, recurriendo para ello a la desviación estándar, la cual resultó ser mayor que el error asociado a la técnica experimental. Los cálculos así realizados, conducen a un grado de error comprendido entre $\pm (0,1-0,5)^\circ\text{C}$, tomando el valor más alto, $\pm 0,5^\circ\text{C}$, como error absoluto en todas las temperaturas. Por su parte, las entalpías calculadas en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, presentan una desviación estándar que se encuentra en el intervalo $\pm (0,02-0,10) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, con lo cual se toma el valor del absoluto como $\pm 0,10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para las medidas entálpicas.

2.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

Una parte importante de esta Tesis doctoral fue llevada a cabo usando la técnica de difracción de rayos X (XRD), tanto monocristal como en polvo. La difracción de monocristal (SC-XRD) se ha empleado para la resolución de estructuras cristalinas, a temperaturas ambiente y subambiente. Por otra parte, la difracción de polvo (P-XRD) se ha utilizado con muchas variantes en función de los diferentes objetivos: a) identificación de fases, b) resolución de estructuras, c) análisis cuantitativo, d) cálculo de espaciados (idóneo en estos compuestos bicapa) en función de la temperatura, y e) análisis microestructural. Un caso particular, que se comentará al final de este apartado, es el análisis PDF a partir de datos de dispersión total de rayos X de alta energía.

En ambos casos se han utilizado tanto fuentes de radiación de laboratorio como radiación sincrotrón. En el caso de las muestras de monocristal, la radiación sincrotrón fue necesaria en el caso de tener cristales muy pequeños, fundamentalmente, y por poder ajustar la longitud de onda. En las medidas de polvo, esta radiación se utilizó no sólo por ajustar la longitud de onda (para evitar bordes de absorción de distintos elementos), pero principalmente por la mayor resolución de las medidas en las líneas utilizadas.

Difracción de rayos X de monocristal (SC-XRD)

Las medidas de SC-XRD han sido llevadas a cabo tanto en instrumentos de laboratorio como en sincrotrón (ESRF y MAX IV Laboratory), aunque de forma mayoritaria en las últimas, debido a la gran dificultad de obtener monocristales en los compuestos objeto de estudio. Los instrumentos utilizados para esta técnica son los siguientes:

a) El difractómetro de laboratorio utilizado ha sido un Bruker Smart CCD, con monocromador de grafito y longitud de onda $\text{Mo K}\alpha$ (0.71073 \AA), operando a 50 kV y 30 mA. La colección de la reflexiones se realizó mediante giros en *phi* y *omega*.

b) La primera línea de sincrotrón utilizada fue la línea española BM16, en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), equipada con un detector CCD (ADSCq210rCCD), realizando giros en *phi* durante la colección de datos. Esta línea constaba de un monocromador de doble cristal de Si(111) y sus rango de energías era de 6 a 17 keV (longitud de onda equivalente aprox. de $2 - 0.73 \text{ \AA}$). Particularmente, se utilizaron longitudes de onda en el rango de $(0.73-1) \text{ \AA}$ para los experimentos realizados

en esta línea. La línea contaba también con un sistema de flujo de nitrógeno Oxford Cryojet para medidas a distintas temperaturas (100-383K).

c) Por último se ha utilizado la línea I911-3 en el anillo Max II del MAX IV Laboratory,⁸ con un detector MAR225 CCD, y realizando giros en ϕ durante los experimentos. Esta línea, consta también de un monocromador de doble cristal de Si(111), presenta un rango de longitudes de onda de $(2 - 0.8) \text{ \AA}$ (utilizándose para en este experimento la longitud de onda de 0.8000 \AA). Se utilizó también en este caso el Oxford Cryojet.

Las estructuras de los compuestos fueron resueltas en todos los casos por métodos directos y subsiguientes síntesis de Fourier, utilizando los programas SHELXS-97 y SHELX-86,⁹ y fueron refinadas por la técnica de mínimos cuadrados con respecto a F2 utilizando el programa SHELXL-97.⁹ Se realizó la correspondiente corrección de absorción en las medidas y se utilizaron parámetros térmicos anisotrópicos para todos los átomos distintos de H.

Las condiciones experimentales concretas en cada experimento, así como el tratamiento en el caso de los átomos de H, se detallan en cada una de las publicaciones. Un total de 34 estructuras fueron resueltas por esta técnica y fueron depositadas, en forma de fichero CIF, en el *Cambridge Crystallographic Data Center*.

Difracción de rayos X de polvo (P-XRD)

Como se ha explicado en la introducción de este capítulo, a lo largo de los estudios de esta Tesis Doctoral, esta técnica ha sido empleada para multitud de propósitos y, por ello, en muchos equipos, tanto de laboratorio (en el CAI de rayos X de la Universidad Complutense, empleando radiación Cu $K\alpha$) como de sincrotrón (en el ESRF y en el MAX IV Laboratory):

a) Como equipo rutinario se ha utilizado un Philips X'Pert MPD, para identificación de fases.

b) Un equipo similar al anterior también se ha empleado para el análisis microestructural en el caso de las nanopartículas de CuO y Cu(OH)₂. En este caso, el equipo consta de un monocromador de Ge(111) y de un detector X'Celerator, y se ha utilizado un portamuestras de Al.

c) Las medidas en función de la temperatura, fundamentalmente utilizadas para análisis de los espaciados de bicapa de estos compuestos, se llevaron a cabo en un difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD, equipado con detector X'Celerator y una cámara de temperatura Anton Para HTK1200. En este caso y los dos anteriores, las medidas se realizaron en geometría Bragg-Brentano.

d) El difractómetro de laboratorio utilizado para la resolución estructural y análisis cuantitativo de fases ha sido un Panalytical X'Pert PRO Alpha 1, equipado con un monocromador híbrido (combinación de espejo parabólico y monocromador de Ge(220)) y un detector rápido X'Celerator RTMS. Las medidas fueron realizadas en transmisión en capilares de borosilicato.

e) La primera de las líneas de sincrotrón, utilizada para la resolución de estructuras, ha sido la línea española BM25 del ESRF, equipada con un detector de centelleo Cyberstar. Las longitudes de onda empleadas, en los dos experimentos llevados a cabo para las numerosas muestras medidas, fueron 0.8266 y 0.7754 Å, en capilar en todos los casos.

f) Otra línea de sincrotrón de P-XRD, utilizada para resolución estructural, es la I711 en el anillo Max II del MAX IV Laboratory. Esta línea tiene una longitud de onda fija de 0.9940 Å y está equipada con un detector Pilatus 100K. Las medidas se realizaron en capilar en modo de escaneo continuo de 2θ , y las imágenes del detector fueron integradas por pixel para cada valor de 2θ . En este caso se utilizó el *cryocooler* Oxford Cryojet, que permite medidas en el rango 100-483 K.

g) Por último, se realizaron medidas de difracción en la línea I911-4 SAXS del MAX IV Laboratory con un rango de vector de *scattering* q de (0.1-6.5) nm⁻¹ ($q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$) para identificación de fases en función de la temperatura (termodifractogramas). Estas medidas fueron utilizadas para el estudio estructural en el efecto *endo-exo* (Apartado 3.1.1). Las muestras fueron medidas en transmisión, con las muestras entre dos láminas de kapton, y utilizando pletina LINKAM THMS600 para calentarlas. La reducción de datos se llevó a cabo utilizando el software bli911-4.¹⁰

En todos los casos, los programas utilizados con los datos de P-XRD, obtenidos en sus distintas modalidades, se encuentran en la Fullprof Suite,¹¹ que comprende programas para el indexado, ajuste de perfil, selección de grupo espacial, refinamiento de estructuras, etc.

Es importante resaltar que los alcanoatos metálicos, al tener una estructura en bicapa, son fácilmente orientables, especialmente en el caso de las medidas realizadas por reflexión en portamuestras planos (a a c). En esos casos, las muestras presentan una fuerte componente de orientación preferencial en los planos de apilamiento de las bicapas, lo cual no es un inconveniente: por ejemplo, si se pretende estudiar ese espaciado en las distintas fases y mesofases. Sin embargo, en el caso de la resolución estructural de estas sales, es preferible utilizar medidas por transmisión, rotando las muestras en capilar, con el fin de tratar de minimizar este efecto. A pesar de esto, puede apreciarse orientación preferencial incluso en capilar, como puede ocurrir, por ejemplo, al introducir en éste partículas en forma de aguja.

Otro factor importante, especialmente en las medidas por transmisión, es la absorción por parte de la muestra, que afecta de manera fundamental a las sales que contienen metales pesados (como plomo y talio). Se realizaron las correcciones pertinentes en todos los casos, en función de la anchura del capilar y de la longitud de onda (coeficiente μR).

El cálculo de los espaciados de las bicapas se realizó utilizando el mayor número posible de picos correspondientes a la familia de planos ($00l$), considerando en este caso el eje c como el que contiene a la bicapa. Hay que tener en cuenta que en medidas en soporte plano por reflexión en función de la temperatura, la superficie de la muestra varía en mayor o menor medida con respecto a posición de referencia inicial, siendo necesario corregir ese desplazamiento. Esto se debe a que la muestra en polvo no está perfectamente compactada, es decir, contiene aire entre los agregados cristalinos. Así, aparte de la expansión al aumentar la temperatura, la muestra sufrirá una aparente disminución de volumen al desplazarse el aire entre los cristales en las fases fluídas, donde la muestra se agrega para minimizar la energía superficial. Este efecto de desplazamiento (*SyCos*) ha sido corregido también en este tipo de muestras.

Para los experimentos de resolución de estructuras se han realizado experimentos de alta (HRPD) o media resolución, con un valor de FWHM en los picos de bajo ángulo para los patrones de 0.05° , o menor. En cuanto a la resolución propiamente dicha (obtención del modelo estructural que posteriormente será refinado), ésta se ha llevado a cabo utilizando el *recocido simulado* (*Simulated Annealing*), que es un método *ab-initio* en el espacio directo, utilizando las intensidades integradas obtenidas en el ajuste de perfil. Debido al gran número de parámetros se usaron

modelos basados en sólidos rígidos para fragmentos de las cadenas alquílicas. En otros casos, dado que los compuestos homólogos de cada una de las series de los alcanos metálicos son isoestructurales, se ha podido partir de buenas soluciones utilizando modelos de compuestos conocidos de distinta longitud de cadena. El refinamiento se ha llevado a cabo por el método Rietveld.¹² La base de este método consiste en utilizar los datos del perfil de intensidad de cada reflexión en vez de su área integrada en el proceso de refinamiento, lo que permite extraer la máxima cantidad de información contenida en el diagrama de polvo. Aparte del refinamiento estructural, este método se ha empleado también para la cuantificación de fases y para el estudio microestructural. Por ejemplo, en la Figura 2.1.5, se muestra el refinamiento de una mezcla de dos polimorfos del $\text{Cu}(\text{C8})_2$ en el que se han resuelto ambas estructuras y se ha cuantificado la presencia de ambas en la muestra.

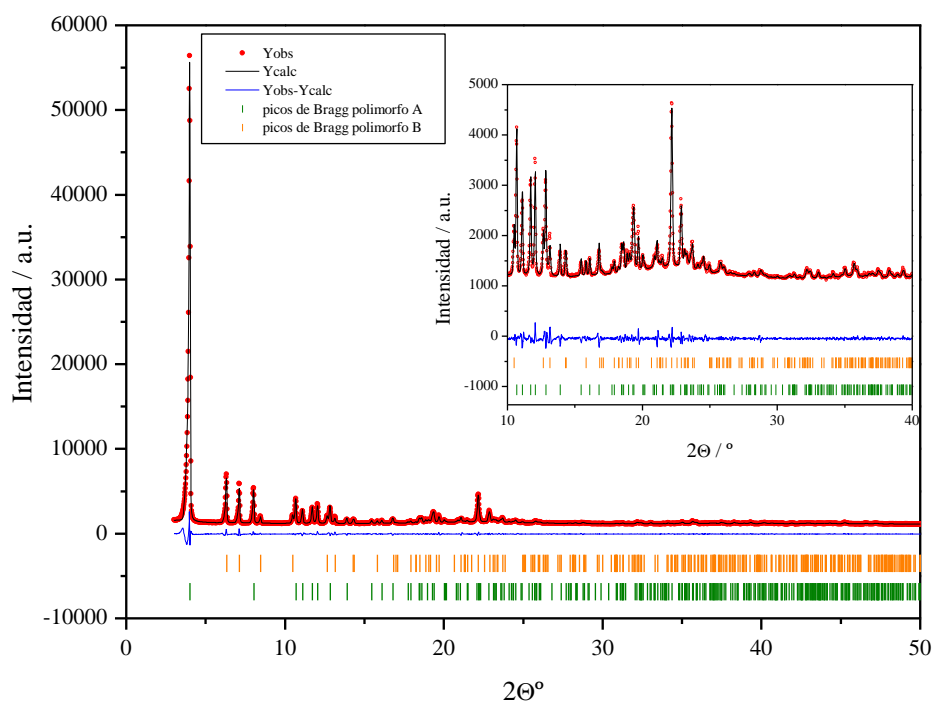


Figura 2.1.5. Refinamiento Rietveld de la mezcla de $\text{Cu}(\text{C8})_2\text{-B}$ y $\text{Cu}(\text{C8})_2\text{-A}$ (en un 25.0% y 75.0% en peso, respectivamente) mostrando el excelente ajuste entre los patrones observado y calculado, su diferencia y los picos de Bragg (en naranja y verde, respectivamente).

Un total de 16 estructuras fueron resueltas por HRPD y fueron depositadas en forma de fichero CIF, en el *Cambridge Crystallographic Data Center*. Las condiciones particulares de cada medida se señalan en detalle en cada publicación.

En la difracción de polvo, la anchura de los picos tiene dos contribuciones: instrumental y de la muestra. Así, calibrando el instrumento con un patrón (hexaboruro de lantano, en este caso), se puede realizar un análisis microestructural: tamaño, forma y estrés del cristal. Es importante remarcar que se obtiene información sobre un cristal tipo, como *unidad media que difracta*, no sobre el tamaño o forma de partículas, ya que estas pueden no corresponder a lo mismo si corresponden a agregados policristalinos. Este análisis, utilizando en este caso también el método Rietveld, se ha llevado a cabo para el estudio de las nanopartículas de CuO y Cu(OH)₂ (Figura 2.1.6).

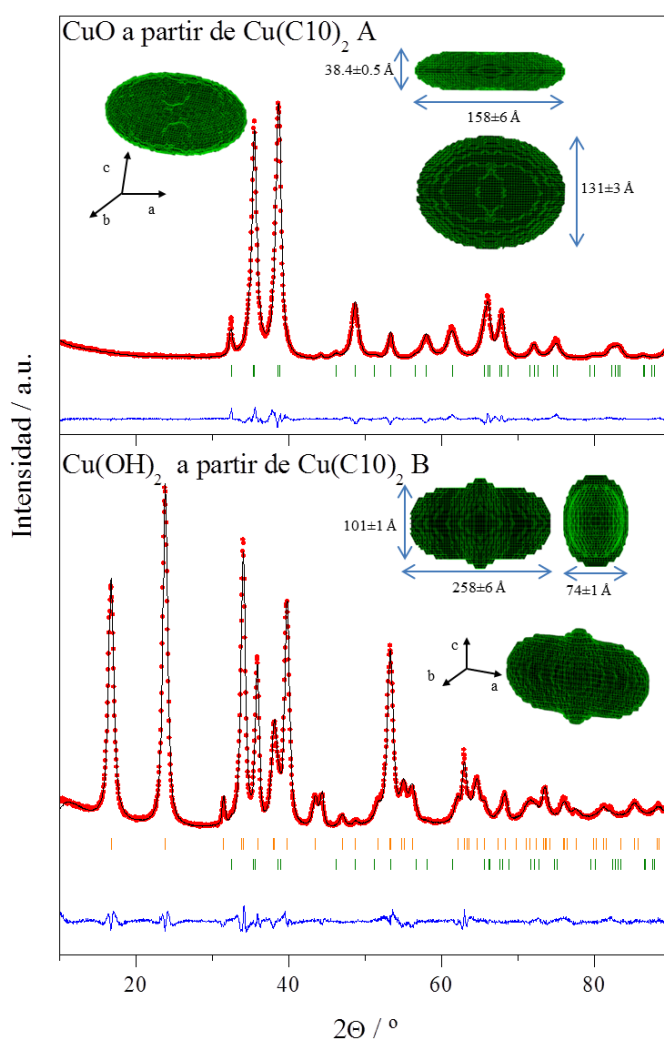


Figura 2.1.6 Análisis microestructural por refinamiento Rietveld de nanopartículas de CuO and Cu(OH)₂. Se muestran también el tamaño medio y la forma de los cristales correspondientes a los dos compuestos.

Como se ha mostrado en este epígrafe, el uso de P-XRD ha sido fundamental a lo largo de esta Tesis doctoral, para identificar y cuantificar fases, resolver estructuras, estudiar la variación de parámetros de celdilla con la temperatura (para obtener incluso

los coeficientes de dilatación, como en el caso los polimorfos A y B del $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$), etc. Es destacable la importancia que desempeñaron estas medidas para demostrar la naturaleza de fase *rotor*, intermedia entre la fase cristal y cristal líquido, en la serie de los alcanatoatos de plomo(II).¹³

Por último, cabe señalar que ambas técnica de difracción (P-XRD y SC-XRD) son complementarias, ya que los datos de difracción de muestras policristalinas (polvo), nos dan información sobre la estructura promedio de nuestro material; por tanto lo podemos considerar un método integral. En cambio, la SC-XRD nos da información diferencial, que puede no ser representativa completamente en el caso de muestras contaminadas o en mezclas de polimorfos.

Dispersión total de rayos X de alta energía y análisis PDF

La función de distribución atómica o radial (PDF, o *Pair Distribution Function*) puede ser obtenida mediante la transformada de Fourier de datos de P-XRD. La PDF, $G(r)$, muestra la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia r a partir de cualquier átomo utilizado como referencia y, así, proporciona información sobre la estructura local en el espacio real. Originalmente la PDF se utilizó para estudiar sistemas de orden de muy corto alcance, líquidos y materiales amorfos. Sin embargo, en la actualidad se utiliza para estudiar también materiales cristalinos, sólidos de baja cristalinidad o compuestos con desorden parcial.

La conversión de datos de P-XRD a PDF está intrínsecamente limitada por los valores o rango de la magnitud del vector de transferencia de momento o de *scattering* Q ($= q = 4\pi\sin\theta/\lambda$). Por ello, para la obtención de unos buenos datos de PDF en un amplio rango de r , se necesita llegar con buena estadística a altos valores de Q [(20-30) \AA^{-1}] y también un fondo instrumental bajo. Típicamente, estos requerimientos se consiguen combinando rayos X de alta energía y detectores de área, condiciones que se encuentran en determinadas líneas de sincrotrón.

Esta técnica de dispersión total de rayos X de alta energía (*High Energy X-Ray Total Scattering*) para análisis PDF, ha sido utilizada en el estudio de estructuras locales de polimorfos puros y mesofases (alcanatoatos de cobre(II)), estados vítreos (alcanatoatos cortos de plomo(II)), así como en sistemas complejos¹⁴ para la identificación de diferentes fases en zonas homogéneas o de separación de fases en sistemas binarios complejos (decanoato de cobre(II) – ácido decanoico). A modo de ejemplo, en la Figura

2.1.7 se muestran las PDF de los polimorfos del $\text{Cu}(\text{C10})_2$ (a temperatura ambiente) y de su mesofase columnar discótica (a 393 K),² demostrándose así que en las tres fases cristalinas y en la mesofase fluida se mantiene la misma estructura local (*paddle-wheels*) en todos los casos.

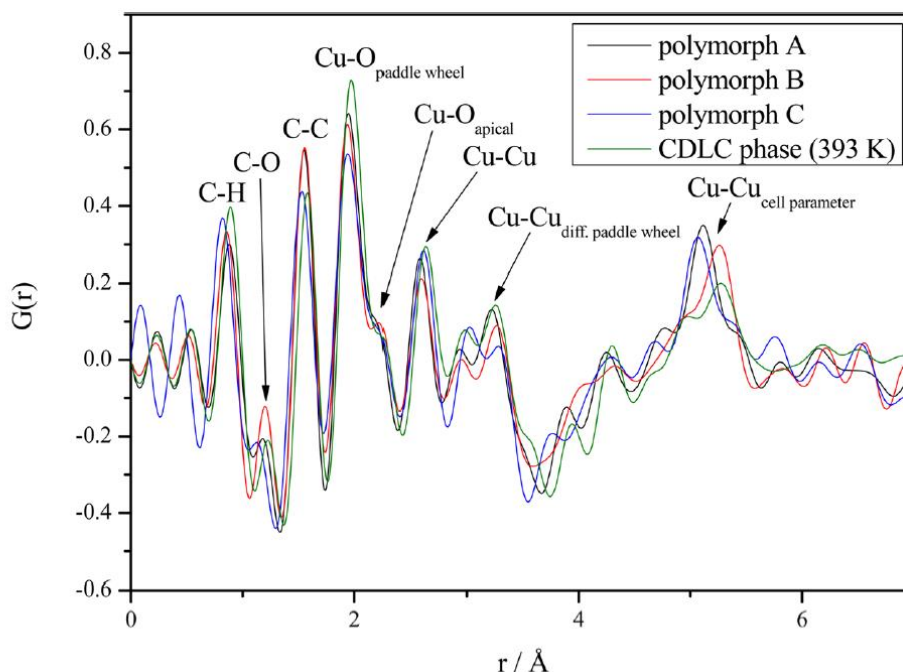


Figura. 2.1.7 Función de distribución radial (PDF) para los polimorfos del $\text{Cu}(\text{C10})_2$ (a temperatura ambiente) y de su mesofase columnar discótica (a 393 K).²

Los experimentos de esta técnica realizados para esta Tesis doctoral se llevaron a cabo en la línea ID15B del ESRF, con una energía de 80 keV (llegando a 25 nm^{-1} en Q). Las muestras se midieron en capilares de *kapton*,[†] sustrayendo la señal del capilar vacío y realizando todas las correcciones necesarias. Para todo ello se utilizó el software *PDFgetX3*.¹⁵

2.1.3 Otras Técnicas

En este apartado se describen otras técnicas secundarias, utilizadas pero que sin embargo han sido muy útiles

[†] *Material de poliamida comercial en forma de película, usada como ventana transparente en toda clase de fuentes de rayos-X (sincrotrón, tubos de difracción), debido a su estabilidad térmica y mecánica, su alta transmitancia, y su estabilidad en un rango muy amplio de temperatura (desde -269°C hasta 400°C).

Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Los espectros infrarrojos de estas sales orgánicas presentan características comunes debido a las vibraciones de los grupos funcionales presentes, que son análogos en todas ellas.

En la figura 2.1.8 se muestra el espectro del $\text{Pb}(\text{C14})_2$, donde se ilustran las bandas observables y las vibraciones moleculares asociadas a las mismas.

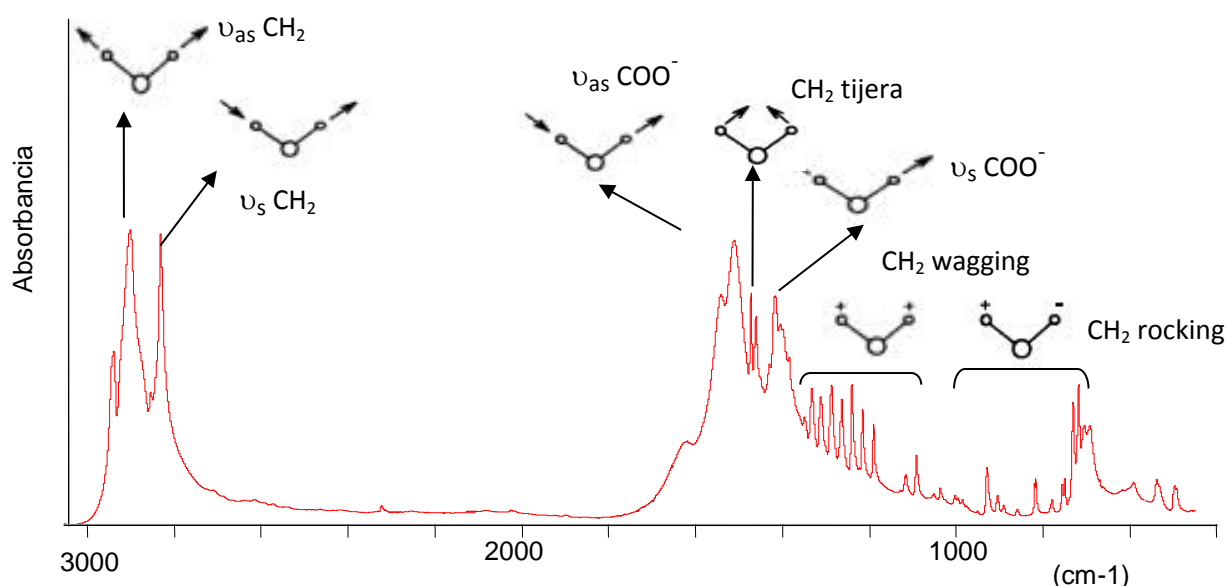


Figura 2.1.8 Espectro IR del $\text{Pb}(\text{C14})_2$ mostrando las vibraciones características de los grupos funcionales presentes.

A partir de la frecuencia de las bandas que aparecen en el espectro se puede obtener información sobre:

- Coordinación del grupo carboxilato
- Conformación y desorden en la cadena alquílica
- Estructura cristalina e interacciones de final de cadena

Coordinación del grupo carboxilato

Las frecuencias a la que aparecen las tensiones asimétrica y simétrica y la separación $\Delta\nu$ entre la frecuencia de las dos bandas se correlaciona con el modo de unión del carboxilato con los iones metálicos. El ion carboxilato es un ligando muy

versátil que puede unirse al ion metálico como un contraión monodentado tipo III de la figura 2.1.9, como quelato tipo II y como puente tipo I.

Aunque hay algunas excepciones, un valor $\Delta\nu$ alrededor de 160 cm^{-1} se relaciona con complejos iónicos, un valor alrededor de 140 cm^{-1} corresponde a coordinación puente y un valor mucho menor, $\Delta\nu$ alrededor de 40 cm^{-1} se ha encontrado en quelatos.¹⁶

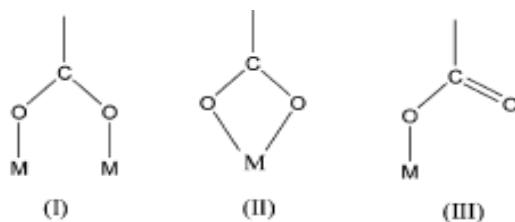


Figura 2.1.9 Tipos de uniones entre el metal y el carboxilato

Conformación de la cadena alquílica

Además de las vibraciones localizadas como las correspondientes a la tensión del carboxilato o de los grupos metilo o metileno, aparecen en el espectro IR bandas correspondientes a vibraciones no localizadas que envuelven al conjunto de la cadena alquílica. Estas vibraciones no localizadas dan lugar a progresiones de bandas que aparecen regularmente espaciadas en las regiones del espectro correspondientes a las vibraciones de deformación de los grupos metileno (*wagging* y *rocking*). El número de estas bandas depende del número de átomos de carbono, nC , en la cadena alquílica. En los hidrocarburos, la intensidad de estas bandas es muy baja, pero aumenta en las sales orgánicas debido a la polaridad del grupo carboxilato. La importancia de este grupo de bandas es que es característico de cadenas en conformación *todo trans* y se ven modificadas a medida que aparecen defectos *gauche* en la cadena.

La evolución de estas bandas con la temperatura proporciona información sobre el orden de la cadena en las distintas fases del compuesto. Como ejemplo, se muestra en la figura 2.1.10 el espectro infrarrojo de $Pb(C12)_2$ a las temperaturas que corresponden a las distintas fases detectadas por DSC. Se observa la progresión de bandas correspondientes a los *wagging* CH_2 como solo en el sólido I y II son evidentes estas bandas que desaparecen en las fases de cristal líquido y líquido isotrópico.^{17,18,19} Esta presencia de cadenas *todo trans* en la fase SI, intermedia entre la fase cristalina SII, a temperatura ambiente y la fase esméctica, junto el estudio en P-XRD (ver apartado

2.1.2) permitió confirmar el carácter de fase *rotator* de este sólido en la serie de los alcanos de plomo.¹³

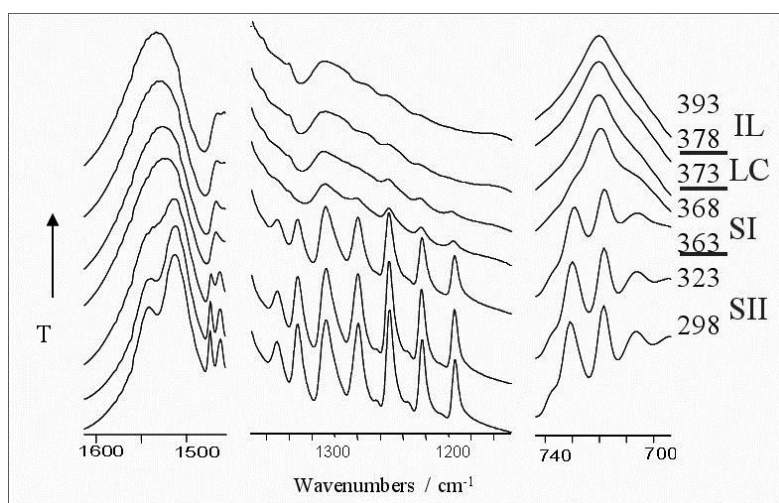


Figura 2.1.10 Espectro IR del $\text{Pb}(\text{C}_{12})_2$, a las temperaturas indicadas en K.

Estructura cristalina e interacciones de final de cadena

Las frecuencias de las bandas de tensión antisimétrica (alrededor de 2920 cm^{-1}) y simétrica (alrededor de 2850 cm^{-1}) de los grupos metileno es también sensible al desorden conformacional y al empaquetamiento de las cadenas. Sin embargo, son las bandas correspondientes a las vibraciones de flexión simétrica (tijera), alrededor de 1470 cm^{-1} y de deformación (*rocking*), alrededor de 720 cm^{-1} del grupo metileno, las más utilizadas para seguir los cambios de fase, puesto que son muy sensibles a las interacciones entre cadenas alquílicas.²⁰

La banda de flexión simétrica del CH_2 tiene dos componentes en las estructuras cristalinas ortorrómbicas alrededor de 1470 y 1460 cm^{-1} y solo una banda alrededor de 1465 cm^{-1} en el resto de los cristales. Por tanto, el seguimiento de este desdoblamiento permite ver la evolución de cambios de fase, como puede apreciarse en la figura 2.1.10 para el dodecanoato de plomo (II).

Por otro lado, muchos de estos compuestos tienen estructuras lamelares bicapa, en las que los grupos metilos de final de cadena en la capa lipídica interaccionan entre si

dando lugar a desdoblamientos en las bandas de tensión antisimétrica (alrededor de 2965 cm^{-1}) y simétrica (alrededor de 2965 cm^{-1}). Por tanto, estas interacciones entre capas pueden seguirse midiendo la posición y el desdoblamiento de estas bandas de los grupos metilos.

Por último, hay que señalar que la mayoría de los espectros infrarrojos se realizan en pastilla de bromuro potásico. Para ello es necesario suspender la muestra en esta sal y fundirla por presión. Este procedimiento puede provocar, en algunas ocasiones, perturbaciones de la muestra por intercambio de los iones metálicos con el ion potasio. En estos casos es necesario utilizar la técnica de Reflexión Total Atenuada (ATR), que permite la obtención del espectro sin preparación previa de la muestra. Los espectros obtenidos en ese caso son similares a los obtenidos por transmisión.

Microscopía Óptica de Luz Polarizada

Para identificar la naturaleza de las fases (sólida, cristal líquido, o líquida), se ha utilizado el microscopio óptico de luz polarizada Carl Zeiss-Jena, modelo Zeiss Jenalab pol-30-G0527. Este microscopio cuenta con una lente interna de 5 aumentos y con 3 objetivos LD (*long distance focusing*), que permiten enfoque de muestras a distancias de aproximadamente 1 cm, de 8, 16 y 50 aumentos; el resultado final es de 40, 80 y 250 aumentos.

Para controlar la temperatura se utilizó una platina caliente LINKAM, modelo THMS600, conectada a un controlador de temperatura, modelo TMS94.

Para la captura de imágenes se utilizaron dos dispositivos: un equipo automático de microfotografía digital (Moticam1300, de la casa Motic, con el “software” Motic Images Advanced 3.0) y una cámara digital Nikon 5500, con adaptador para microscopio, que ofrece una mayor resolución.

Se utilizó una fuente de luz blanca, con la muestra intercalada entre el polarizador y el analizador. Las observaciones se realizaron, normalmente con los polares cruzados, con luz transmitida. En el caso de las observaciones de texturas homeotrópicas fue necesario descruzar los polares unos pocos grados.

Las muestras, se han observado situándolas en crisoles de vidrio óptico, o bien entre un porta y un cubre de vidrio Pirex, lavados previamente con etanol o acetona, y secados al aire.

RMN de C-13 en estado sólido

Las medidas de RMN de C-13 en estado sólido se realizaron en un espectrómetro Avance™ 400WB de Bruker (Bruker Analytik GmbH Karlsruhe, Germany) dotado de un imán superconductor de boca ancha (89 mm) que opera a 9,4 Teslas (C-13 Frecuencia de Larmor a 100.61 MHz). Las muestras en polvo se colocan en rotores de zirconio de 4 mm (Alrededor de 60 mg de muestra) . Todos los espectros se obtuvieron a (295 ± 0.1) K con un Bruker estándar de 4 mm de polarización cruzada (CP) de doble resonancia y rotación al ángulo mágico (MAS), usando una cabeza de sonda C-13 a 90° y un tamaño de pulso de 4.2 μ s. Los espectros de C-13 se obtuvieron con un tiempo de contacto de polarización cruzada de 2 ms, tiempo de relajación 5 s, velocidad de giro en MAS de 6,5 kHz y de 1000 a 4000 barridos. Se utilizó un desacoplamiento de protón de alta energía de 75 kHz. Los espectros de RMN se evaluaron con el software XWIN-NMR™. Todas las emisiones de inducción libre se trataron con la transformada de Fourier con ensanchamiento y decaimiento de 20Hz por línea. Los desplazamientos químicos se referenciaron externamente con adamantano (29.5 ppm) y secundariamente al TMS (0.0 ppm)

Microscopía electrónica: SEM ,TEM-SAED

Estas técnicas de microscopía electrónica han sido utilizadas tan solo en la serie de los alcanatoatos de cobre(II).^{21,22}

Las microfotografías por SEM se obtuvieron empleando un microscopio JEM 6335F, operando a una distancia de trabajo de 15 mm y un voltaje de aceleración de 10 kV.

Los experimentos de TEM se realizaron en un microscopio modelo JEM 2000 FX y 200 kV de voltaje de aceleración de electrones, equipado con una LINK ISIS 300 XEDS, para análisis químico, con el que se obtuvieron no solo las microfotografías sino también los difractogramas indexados SAED (Diagrama de difracción de electrones, *Selected Area Electron Diffraction*).

Espectroscopía UV-Vis

Esta técnica se ha utilizado también puntualmente en el estudio de las propiedades luminiscentes de dos complejos bipiridínicos de butanoato de plomo(II).²³

Los espectros UV-Vis se registraron usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 900 equipado con una esfera de reflectancia difusa (DR-UV-vis), como accesorio. Se utilizó una matriz de BaSO₄ anhidro para dispersar las muestras. Los espectros de emisión en estado estacionario fueron registrados en un espectrómetro Horiba Jobin Yvon, Model IBH FL-322 Fluorolog 3. Para más detalles sobre accesorios y uso de estas técnicas ver referencia 23.

Espectroscopía de Impedancia

Esta técnica experimental se ha utilizado puntualmente para estudiar la conductividad eléctrica del propanoato de litio.²⁴ Para las medidas eléctricas se usaron pastillas cilíndricas compactadas del material a estudiar entre dos finas capas de plata como electrodos. Las medidas de impedancia eléctrica se realizaron, en función de la temperatura y de la frecuencia, usando los medidores LCR de alta precisión HP4284A y HP4285A, para obtener la conductividad eléctrica. Las medidas se realizaron en flujo de nitrógeno para asegurar atmósfera inerte.

Magnetometría SQUID

Esta técnica experimental también se ha utilizado puntualmente para estudiar la susceptibilidad magnética en muestras policristalinas (monocristales triturados) del hidroxibutanoato de manganeso(II) y butanoato de manganeso(II) dihiratado.²⁵ Las medidas se realizaron en un rango de temperaturas de 1.9 a 300 K con un magnetómetro SQUID, trabajando en un rango de campo magnético desde 100 a 10000 G acoplado en un criostato *Quantum Design*. Las correcciones a la contribución diamagnética de los átomos constituyentes fueron realizadas con las constantes de Planck, al igual que las correcciones de magnetización del recipiente de la muestra.

Difracción de neutrones.

Para realizar esta técnica se utilizó el difractor D1B de neutrones de alta intensidad para muestras en polvo, que se encuentra en el Instituto Laue Langevin en Grenoble (Francia). Para más detalles sobre la resolución de estructuras, ver la

referencia 25. Esta técnica también fue usada para medir las mismas muestras que se midieron por la técnica anterior.

Espectroscopia de masas

Con el fin de estudiar el mecanismo de pirólisis en muestras de alcanos de cobre(II), se utilizó una termobalanza de TA Instruments Q500, conectada a un espectrómetro de masas ThermoStar Omnistar GSD 301 O/301T, donde se analizaron los gases desprendidos. La pirólisis en la termobalanza fue llevada a cabo en cápsulas de Pt, con N₂ fluyendo a 90mL/min, calentando la muestra a 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 350°C.

2.2 Síntesis y cristalización

Ninguna de las sales metálicas estudiadas en esta memoria son comerciales, a excepción del acetato de litio dihidrato y un polimorfo del mismo anhidro, lo que obligó a sintetizarlas en el laboratorio. Las reacciones de síntesis de los alcanos metálicos son, en general, reacciones del tipo ácido-base (como por ejemplo en las sales de litio), o bien de metátesis, normalmente de un catión soluble por otro que la hace insoluble (como es el caso de los miembros largos de las de cobre(II)). Todas las sales fueron sometidas a varias recristalizaciones en diferentes disolventes. Por otra parte, se utilizaron varios métodos de cristalización para la obtención de monocristales, tales como la evaporación lenta o la cristalización desde el fundido, también muy lentamente, entre otros, que se explicarán brevemente al final de este apartado.

A continuación se describe de manera resumida la síntesis de los compuestos estudiados. Debido al peso específico que tiene el estudio de la serie de los alcanos de cobre(II) con respecto al resto de compuestos, se desarrolla aquí con más detalle, la síntesis de esta serie. Las condiciones experimentales concretas de síntesis en cada experimento se detallan en cada una de las publicaciones.

Síntesis de los compuestos

Sales de cobre

Se pueden emplear distintos métodos²⁶ para obtener los diferentes miembros de la serie de los Cu(Cn)₂, dependiendo del tamaño de la cadena alquílica de los ligandos,

que hace a los correspondientes ácidos alcanoicos solubles o no. Además, la recrystalización en distintos disolventes afecta claramente a la formación de los diferentes poliformos con $nC \geq 8$.

Un método general para obtener alcanosatos de cobre(II), cortos o largos, consiste en ir añadiendo la cantidad suficiente de ácido n-alcanoico (Fluka > 99.%) a una suspensión caliente de carbonato básico de cobre(II) (Fluka *purum p.a.* > 95%) en exceso, en etanol absoluto (Fluka puriss > 99.8%), a la que se han añadido unos mL de agua desionizada.^{26,27} Después de 2-4 días, cuando la producción de CO₂ desaparece, la disolución caliente se filtra para eliminar el exceso de carbonato. Después, la disolución se deja enfriar a temperatura ambiente, permitiendo que se evapore el disolvente hasta que su volumen se reduce a la mitad, y se guardan los recipientes durante 2 o 3 días a 273 K, obteniéndose la primera cristalización de la sal.

Para los miembros con $nC < 10$ se puede usar un método específico que consiste en la reacción directa del óxido de cobre(II) (Merck pro analysis > 99%) con el ácido carboxílico correspondiente, (Fluka > 99 %), en una pequeña cantidad de etanol, calentando a reflujo, en un matraz Erlenmeyer. alrededor de 333 K de 2 a 10 horas. En las disoluciones obtenidas, después de una semana, aparecen los cristales en forma de precipitado que se pueden separar, se lavan con éter etílico y se secan a 373 K al aire durante 1 hora.²⁸

Una vez obtenidas las muestras, por ambos métodos, se recrystalizaron usando diferentes disolventes, como heptano, etanol y benceno, entre otros. Su diferente polaridad es la responsable de la formación de un determinado polimorfo o de la mezcla de polimorfos, así como de su cristalinidad. Puesto que el polimorfo B del decanoato de cobre(II)¹ fue obtenido en etanol y benceno, estos disolventes fueron elegidos con el propósito de buscar este polimorfo B en miembros más cortos y más largos de la serie.

Se ha utilizado además un nuevo método²⁹ para sintetizar miembros con $nC \geq 8$, que consistente en añadir CuCl₂ (Aldrich, 99%) a una disolución que contiene el correspondiente alcanosato de sodio o potasio en agua desionizada. Las muestras obtenidas se lavaron repetidamente en agua y acetona. Este método produce el polimorfo C para $nC \geq 10$, polimorfo A para $nC = 8$ y una mezcla de A y C para $nC = 9$.

La fase polimórfica C de los $Cu(Cn)_2$ con $n \geq 9$ se obtuvo, también, por un tratamiento térmico, consistente en enfriar la muestra una vez calentada hasta la

temperatura a la que termina el efecto *endoexo*²¹ (ver Apartado 3.1). Este método nos permitió aislar térmicamente el $\text{Cu}(\text{C9})_2$ -polimorfo C (ver Figura 2.2.1).

En la Tabla 2.2.1 se muestran los distintos polimorfos obtenidos por los diferentes métodos y disolventes utilizados. En algunos casos se forma una mezcla de polimorfos, como en los casos del $\text{Cu}(\text{C8})_2$ en benceno, $\text{Cu}(\text{C9})_2$ en agua, o por enfriamiento desde el fundido en los miembros pares con $8 \leq nC \leq 14$.

Tabla 2.2.1. Resumen de los polimorfos de los alcanoatos de cobre(II) obtenidos por los diferentes métodos usados (recristalización en diferentes disolventes y enfriamiento desde el cristal líquido).

Método	$nC \leq 7$	$\text{Cu}(\text{C8})_2$	$\text{Cu}(\text{C9})_2$	$\text{Cu}(\text{C10})_2$	$nC = 11, 13$ y $nC \geq 15$	$nC = 12, 14$
Agua	A	A	A+C	C	C	C
Benceno	A	A+B	A	B	C	C
Etanol	A	A	A	B	C	C
Heptano	A	A	A	A*	C*	C*
Ácido alcanoico correspondiente [§]	A	A	A	C	C	C
Tratamiento térmico [#]	-	-	C	C	C	C
Enfriamiento desde el fundido (10 K·min ⁻¹)	A	A+B	A*	A*+B*	C*	C*+B

* fases con baja cristalinidad. § Recristalización en el ácido alcanoico con el mismo número de átomos de C; p.e., ácido decanoico para $\text{Cu}(\text{C10})_2$.² # Calentando hasta el final del efecto *endoexo*.

La obtención de monocristales adecuados para SC-XRD se llevó a cabo por evaporación lenta desde disoluciones etanólicas (para miembros de $nC \leq 10$), aunque la calidad de los mismos disminuye con la longitud de la cadena. En uno de los trabajos² que constituyen esta Tesis se ha desarrollado un nuevo método para la obtención de monocristales de los miembros largos ($nC \geq 10$); éste consiste en enfriar muy lentamente una disolución saturada del alcanoato de cobre(II) en su correspondiente ácido alcanoico. Lomer y Perera describen un método de obtención de monocristales mediante contradifusión en gel, descrito para el octanoato de cobre(II)³⁰ y el decanoato de cobre (II).³¹ En el primer caso se obtiene el polimorfo A, mientras que en el caso del decanoato el polimorfo obtenido es diferente a los descritos en este trabajo (ver Apartado 3.1).

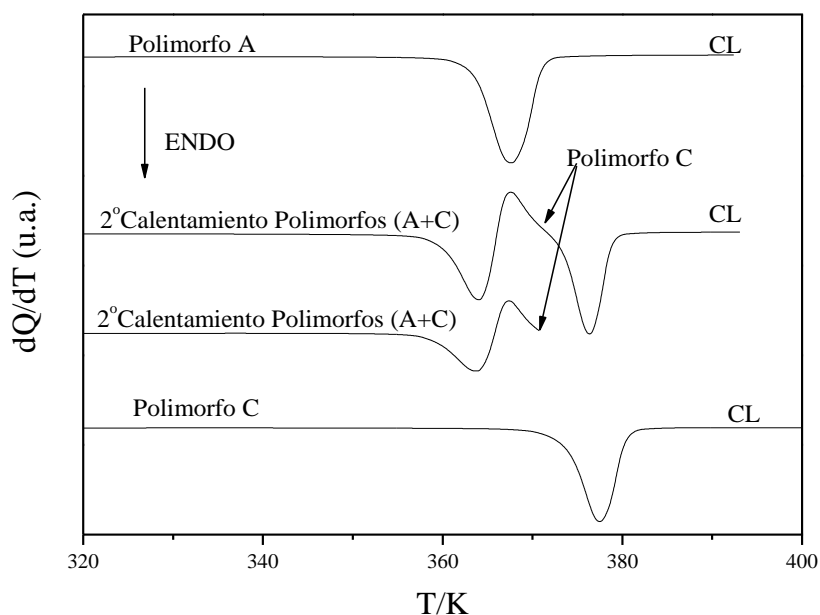


Figura 2.2.1 Obtención del polimorfo C, para el $\text{Cu}(\text{C9})_2$.

Tabla 2.2.2. Pureza, del polimorfo más estable, en los alcanatoatos de cobre(II) calculada por DSC en la fusión a la fase de cristal líquido.

nC/Polimorfo	Pureza/%
*3/A	**
*4/A	99.98
*5/A	99.76
*6/A	99.43
7/A	99.50
8/A	98.94
9/A	97.72
10/C	99.26
11/C	98.82
12/C	98.82
13/C	98.57
14/C	98.78
15/C	98.71
16/C	98.94
*referencia 28. ** No calculado por ocurrir la fusión y la descomposición simultáneamente.	

No se han detectado impurezas de ácido libre por FTIR (la más común de ellas en estas sales). Las purzas de las sales sintetizadas, determinadas por DSC en la fusión a la fase de cristal líquido, se resumen en la Tabla 2.2.2.

Sales de litio

La síntesis de los polimorfos del acetato de litio y sus hidratos³² resultó ser complicada y laboriosa. El polimorfo 1A del acetato de litio se obtuvo enfriando muy lentamente ($0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) el fundido obtenido después de calentar, en una plataforma caliente, hasta una temperatura superior a la deshidratación y a la de fusión, 473 K, el acetato anhidro comercial o de cualquiera de los hidratos del acetato de litio. Cristales pequeños del otro polimorfo del acetato de litio (polimorfo 1B) se obtuvieron secando los cristales del acetato de litio dihidratado a 428 K durante 2 horas. Ambos polimorfos, una vez obtenidos, fueron cubiertos con Paratone[®] para evitar su hidratación. Los diferentes hidratos del acetato se obtuvieron por hidratación de los dos polimorfos anhidro, que son altamente higroscópicos, o por evaporación lenta de disoluciones del acetato de litio dihidratado, utilizando diferentes disolventes o mezclas de ellos. Por evaporación lenta de estas soluciones se obtuvieron cristales adecuados, de los acetatos hidratados, para estudios de rayos X. Sin embargo, la proporción que se obtiene de cada hidrato, depende de la velocidad de evaporación de las disoluciones. La formación del acetato de litio dihidratado se ve favorecida por velocidades rápidas de evaporación en todos los casos. Los métodos para obtener los distintos hidratos se resumen en la Tabla 2.2.3. El acetato de litio anhidro y el acetato de litio dihidratado son de la casa Aldrich, con un 99.95% y 99.999% de pureza, respectivamente. Los disolventes usados en esta memoria son isopropanol (Merck, $\geq 99.7\%$), metanol (Merck, $\geq 99.8\%$), etanol (Merck, $\geq 99.8\%$), y éter (Fluka, $> 99.8\%$).

Los otros alcanos de litio (propanoato, butanoato y pentanoato de litio), que se han sintetizado en esta memoria, no son higroscópicos ni forman hidratos con tanta facilidad como lo hace el acetato de litio, se obtuvieron haciendo reaccionar el correspondiente ácido alcanoico con carbonato de litio o con hidróxido de litio monohidratado, recrystalizando la muestra obtenida.^{24,33-35}

Sales de plomo

Los alcanos de plomo(II) se sintetizaron haciendo reaccionar el óxido de plomo (II) con el correspondiente ácido alcanoico.^{23,33,36} Los complejos de butirato de plomo(II) se obtuvieron a partir del $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$ en disolución de agua y etanol con 4,4'-bipiridina o 1,2-bis(4-piridil)etileno, respectivamente.

Tabla 2.2.3 Métodos para la obtención de los diferentes hidratos de LiC_2 por evaporación lenta en diferentes disolventes y mezclas, o por hidratación a temperatura ambiente.

Método	Hidratos formados
isopropanol-metanol (1:1)	4:1; 1:2
isopropanol-methanol(7:3)	4:1; 7:3; 1:2
isopropanol-methanol (9:1)	1:2
methanol	1:2
isopropanol	1:2
ethanol-isopropanol (1:1)	7:3, 1:2
ethanol-ether (1:1)	7:3, 1:2
Polimorfo 1A (hidratación a temperatura ambiente)	4:1; 7:3; 1:1
Polimorfo 1B (hidratación a temperatura ambiente)	1:2

Sales de manganeso

La obtención de los complejos de manganeso (II) se realizó con cloruro de manganeso(II) tetrahidratado con ácido butanoico desprotonado (con NaOH o Na_2CO_3) o bien la reacción del ácido con carbonato de manganeso(II) a reflujo.²⁵

Sales de talio

Se obtuvieron de la misma forma que los alcanatos de litio, haciendo reaccionar el carbonato de talio(I) (ligeramente en exceso, para evitar la formación de jabones ácidos³⁷) con el correspondiente ácido alcanico.^{34,35}

Sales mixtas.

Una vez resueltos los correspondientes diagramas de fases, las sales mixtas se prepararon mezclando las sales puras en cantidades estequiométricas, 1:1 en el caso alcanatos de litio y plomo;³³ y 2:1 en el caso de litio y talio.^{34,35} A partir de esas disoluciones estequiométricas, las sales mixtas se pudieron obtener por evaporación del correspondiente disolvente.

Preparación de monocristales

Como se explica en el Apartado 2.1.2, la difracción de monocristal (SC-XRD) es la técnica más sencilla y preferible para la resolución de estructuras, en comparación con la difracción de polvo. Sin embargo, la obtención de monocristales lo suficientemente buenos puede resultar complicada, y más aún en el caso de las sales orgánicas (de estructura de MOF mono- o bidimensional, 1D o 2D, respectivamente), donde hay uniones débiles entre determinadas orientaciones de la celda unidad, haciendo muy difícil el crecimiento cristalino. En los casos de estructuras con enlaces covalentes en las tres direcciones del espacio (MOFs 3D), el crecimiento cristalino es, por lo general, más sencillo.

Dependiendo de los casos y de las distintas muestras se emplearon métodos distintos que se describen a continuación:

- Evaporación lenta de disolvente: es el método más sencillo y utilizado en esta Tesis. Se ha empleado en el caso de las sales de cobre(II) de cadena corta o media ($nC \leq 10$), litio ($nC \leq 6$), plomo ($nC \leq 6$), complejos mixtos de butirato de plomo(II) con 4,4'-bipiridina o 1,2-bis(4-piridil)etileno, sal mixta de butirato de litio y plomo(II), etc.
- Cristalización desde el fundido: este método consiste en la cristalización a partir del enfriamiento muy lento desde la fase líquida. Se ha empleado para la obtención del polimorfo A del acetato de litio.
- Contradifusión en gel: consiste en la preparación de un gel sobre el que las distintas especies que formen el producto final difunden desde dos disoluciones separadas. La presencia del gel, generalmente agarosa o gel de sílice (en disoluciones acuosas), hace que los iones difundan lentamente y se evite la precipitación. Se utilizó para algunas sales de plomo(II), como el decanoato, y, sin éxito, para las sales de cobre(II) de cadena larga.
- Recristalización desde disoluciones saturadas de sal en su correspondiente ácido: tras el estudio de los diagramas de fases entre las sales de Cu(II) y sus correspondientes ácidos alcanóicos, se predijo la utilización de estos para la obtención de monocristales. Así, este novedoso método consiste en el

enfriamiento muy lento disoluciones saturadas de sal en ácido desde la fase líquida homogénea para cruzar la curva de solubilización.

2.3 Estudio sistemático de diagramas de fase binarios por DSC

Introducción

En el Capítulo 1 ya se ha indicado cómo es posible modificar algunas propiedades de las sales orgánicas puras, buscando que aparezcan en otras condiciones de interés (cambiando tamaño y/o forma del catión y/o anión).³⁸ También es posible mejorar algunas propiedades de estas sales, simplemente, mezclándolas. Por ejemplo, se puede formar fase de cristal líquido a partir de sales no-mesógenas puras, o incluso obtener un compuesto intermedio de las mismas.

Para ilustrar este apartado introductorio se utilizan algunas gráficas como ejemplos, sacadas de trabajos ya publicados por el grupo de investigación en el que se ha realizado esta Tesis. En los apartados siguientes de este capítulo se incluyen sistemas binarios que fueron estudiados en una Tesis Doctoral anterior³⁹ y que para su publicación se llevó a cabo un extenso estudio estructural por XRD adicional. Toda la parte de resolución de estructuras cristalinas de estas Publicaciones, llevada a cabo por P-XRD o SC-XRD, tanto de las sales puras como de los compuestos intermedios que se han encontrado, son trabajo original de esta Tesis. (ver Anexo I. Publicaciones)

Además existe otra posibilidad inherente a los diagramas de fase: la composición sería la nueva variable a tener en cuenta. En este sentido, los diagramas de fases binarios son una herramienta muy poderosa para descubrir la formación de compuestos intermedios o, incluso, la aparición de una nueva mesofases (o estabilización de alguna ya existente). Además, el análisis de series de sistemas binarios permite crear reglas de correlación para detectar la formación sistemática de esos compuestos intermedios, fases de cristal líquido iónico (ILC), predicción de entalpías de transición y las temperaturas, etc. Es importante destacar aquí, que las sales orgánicas que participen en el mismo diagrama de fases deben compartir el mismo catión metálico o el mismo anión orgánico para evitar que el diagrama de fases sea cuaternario.

El método de análisis usado generalmente para investigar la posible formación de mesofases o compuestos intermedios era el “método del contacto”, todavía en uso

para la detección automática de cocristales.^{40,41} Esto implica la mezcla de dos o más componentes, separados, aunque en contacto, sobre un porta, controlado térmicamente en el interior de una plataforma caliente, y observado mediante un microscopio óptico (mejor si es de polarización). Al calentar, los dos componentes se difunden el uno en el otro, pudiendo observarse simultáneamente la composición de la mezcla en todo el rango de fracciones molares, desde un componente puro hasta el otro, a cada temperatura. De esta forma podrá apreciarse la aparición de mesofases, de compuestos intermedios, etc. Este método es rápido pero tiene problemas importantes: a) ignora o no detecta las transiciones sólidas (solamente son observables procesos con fases fluidas); b) es muy impreciso, y c) los compuestos intermedios de punto de fusión incongruente (peritético) no son detectados. Esta es la razón por la cual, las técnicas de DTA y DSC (ésta más precisa), pueden paliar estas limitaciones.

Con los años, los miembros de la serie de cadena larga de las sales orgánicas, han recibido más atención que los de cadena corta, porque los de cadena más larga forman mesomorfos termotrópicos mucho más fácilmente. Por ejemplo, la aparición de la fase de cristal líquido en compuestos puros empieza a partir de $n \geq 4$ para la serie NaCn ,⁴² de $n \geq 5$ para las series RbCn ⁴³, y TlCn ,⁴⁴ de $n \geq 6$ para las CsCn ,⁴⁵ y Pb(Cn)_2 ,⁴⁶ y $n \geq 12$ para la serie LiCn ⁴⁷ (para más detalles de esta serie ver Apartado 3.2) donde n es número total de los átomos de carbono en el ion carboxilato, que recibe el nombre de *longitud crítica* (*critical length*) de la serie.^{48,49} Numerosos sistemas binarios de alcanosatos alcalinos con el mismo catión o anión han sido estudiados desde hace mucho tiempo.⁵⁰ Aunque muchos de ellos se resolvieron solo parcialmente y con muchos errores en temperatura y composición, la aparición de fases de ILC y de sales mixtas fue evidente. Mirnaya et al.⁵¹ también han investigado muchos diagramas de fase binarios de alcanosatos de cadena cortos de diferentes metales, demostrado que los miembros más cortos puros no mesógenos, lo son potencialmente, porque al mezclarse con otro alcanosato de cadena corta y diferente metal forman, en su diagrama de fases, regiones homogéneas de fase mesógena (por ejemplo, de cristal líquido iónico). Según estos autores, la razón de que formen una mesofase sería la diferencia de tamaño de los cationes, que aumenta la anisotropía eléctrica de los carboxilatos, favoreciendo la formación de las mesofases de cristal líquido.

Debido a la naturaleza anfifílica de los alcanosatos metálicos, la estructura de estas sales es bicapa o lamelar (similar a la de las membranas),⁵² formando

generalmente polímeros de coordinación 2D, con raras excepciones, como en los alcanatoatos de cobre (II) y rodio (II), excepcionalmente con coordinación 1D,^{1,27,53,54} o el del acetato del litio anhidro⁵⁵, que es 3D. Las sales intermedias descubiertas en sistemas binarios de alcanatoatos metálicos presentan generalmente la misma estructura bicapa que la de las sales puras, pero se han encontrado casos de estructura 3D en sales mixtas de cadena corta,^{32,56-58} que solo habían sido observadas en algunos alcanatoatos metálicos puros hidratados,^{25,55} y en el mencionado acetato del litio. Encontrar mesofases liotrópicas y/o compuestos intermedios es uno de los objetivos que se persiguen con el estudio de los diagramas de fase binarios de sales orgánicas.

Otros sistemas interesantes que implican jabones metálicos son los de éstos con sus ácidos grasos. Así, los alcanatoatos de metales monovalentes con sus correspondientes ácidos presentan la formación de complejos intermedios, conocida como jabones ácidos.⁵⁹⁻⁶³ Sin embargo, los alcanatoatos de metales bivalentes con sus ácidos (por ejemplo, el sistema $[HCn+Pb(Cn)_2]$),^{64,65} se comportan de forma análoga a la de los jabones en agua a concentraciones bajas de sal. En su diagrama se observa un aumento brusco de la solubilidad de la sal en el ácido, que sin ser tan espectacular como la de los jabones en disolventes polares, recuerda la aparición del punto de Krafft al aparecer la concentración micelar crítica. Sin lugar a duda, este fenómeno en estos sistemas se puede explicar siempre por la aparición de algún tipo de asociación molecular.²

En este apartado se presenta un método sistemático para el estudio de diagramas de fase por DSC, poniendo énfasis en aquellos aspectos que contribuyan a realzar las características de los componentes puros, la formación de los compuestos intermedios y la aparición de nuevas regiones homogéneas en el diagrama de fase, como la fase de cristal líquido iónico liotrópico. Esta manera de resolver sistemas binarios demuestra ser una herramienta poderosa para detectar y predecir a priori compuestos intermedios. Al mismo tiempo, podría también ser muy útil para estudiar procesos de cocrystalización entre productos químicos de diferente funcionalidad (por ejemplo de tipo farmacéutico).

2.3.1 Preparación de mezclas.

Para estudiar un sistema binario en profundidad, el número de muestras de distinta composición depende de la complejidad del mismo. Por ejemplo, si el diagrama de fases es simple, lo que sucede con el sistema $[LiC4 + Pb(C4)_2]$,³³ con tan sólo dos reacciones principales, un eutéctico y un peritético, fueron suficientes doce fracciones

molaes para resolverlo. En otros casos, como en el diagrama de fases del [LiC4 + TiC4],³⁵ que es mucho más complejo (con un eutéctico, un peritético, una transición sólido-sólido en la sal mixta formada y la formación de una fase intermedia homogénea de cristal líquido), se necesitaron veinte fracciones de molaes para el estudio de este sistema. Sin embargo, es importante tener en cuenta que no se puede fijar a priori un número determinado para resolver el diagrama de fases. Se debe ir paso a paso, preparando las fracciones molaes específicas que permitan determinar con precisión los puntos característicos, como se mostrará a continuación, con la ayuda de los triángulos Tamman (diagramas de entalpía frente a composición). Por lo que la resolución de un diagrama de fases puede considerarse un proceso dinámico.

La preparación de las fracciones de molaes de estas sales orgánicas, en comparación con otros sistemas binarios de otra clase de compuestos, tales como metales o sales inorgánicas, es más compleja, debido a su particular morfología que dificulta la mezcla mecánica. En estos casos la homogeneización es un proceso fundamental. Se utilizan dos métodos diferentes para preparar las mezclas: a) calentamiento hasta la fusión seguida de enfriamiento hasta la solidificación y b) disolviendo los componentes en un disolvente común y posterior eliminación del mismo por evaporación.

a) Por calentamiento: este primer método, que es el más utilizado habitualmente en sales orgánicas,⁶⁶⁻⁶⁸ y también en algunas sales inorgánicas,⁶⁹ consiste en mezclar los dos componentes en la proporción deseada y calentarlos hasta que uno de los componentes disuelva al otro completamente. Luego, la mezcla se enfría y se muele mecánicamente en un mortero de ágata. El proceso tiene que repetirse dos o más veces hasta obtener una mezcla homogénea, lo que puede comprobarse mediante DSC; es decir, hasta que el comportamiento térmico sea reproducible. Al recoger los datos de DSC una vez homogeneizada la muestra, se debe tener en cuenta, que por este método no es posible observar el comportamiento térmico en primer calentamiento, sino en el segundo, tercero o sucesivo, dependiendo del número de veces que se ha realizado el proceso de homogeneización.

Dos problemas que pueden aparecer utilizando este método de homogeneizar las mezclas son: la posible descomposición parcial de la muestra (muchas sales orgánicas se descomponen en fase líquida) y la formación de estados vítreos durante el enfriamiento de la muestra (la fase líquida isotrópica del componente que se solidifica).

Por supuesto, la descomposición debe evitarse, pero puede ocurrir que la obtención de estados vítreos sea un proceso deseado para estudiar la formación de fases metaestables.

b) Por disolución: una vez pesadas las muestras de la mezcla se disuelven en un disolvente adecuado, preferiblemente con un bajo punto de ebullición, para que se pueda eliminar más fácilmente con un rotavapor. A continuación, las muestras se secan a vacío, no sólo para eliminar el posible residuo de disolvente, sino también evitar la formación de solvatos. Para obtener una mezcla homogénea, ambos componentes tienen que disolverse completamente en el disolvente. Los disolventes más utilizados habitualmente, para este propósito, son alcoholes, como el metanol o etanol, que disuelven una gran parte de las sales orgánicas, y además tienen temperaturas de ebullición relativamente bajas.

Con este segundo método se evita la descomposición térmica, pero se debe indicar que, a cambio, pueden aparecer fases metaestables,^{70,71} lo que tampoco es necesariamente un problema. En este sentido, la cristalización rápida por evaporación del disolvente puede producir diferentes polimorfos metaestables, o incluso estados vítreos, lo cual, a su vez, puede ser interesante.

El error estimado en las fracciones molares varía entre ± 0.0001 y ± 0.001 (en alrededor del 50% de las mezclas). Por tanto, este último valor es el que se ha considerado para todas las fracciones molares.

2.3.2 Diagrama de entalpía-composición. Triángulos de Tamman.

Cada termograma de cada mezcla, obtenido en el DSC debe ser estudiado cuidadosamente y evaluado independientemente por separado, midiendo las temperaturas y entalpías de cada proceso (invariante o no invariante). Los valores de las entalpías de transición leídos vienen en unidades de julios “por gramo de muestra” y deben ser *normalizadas a un mol de mezcla*, para poder ser comparados entre sí y ver su evolución con la composición. Esta transformación se hace simplemente multiplicando los valores leídos por el peso molecular medio de la mezcla, definido como: $\bar{M} = \sum x_i \cdot M_i$. Estos valores son los que se representan en el diagrama ΔH – composición, también conocido como diagrama de los triángulos de Tamman.^{69,72-74} Por medio de éste, pueden determinarse las coordenadas de sus puntos característicos siguiendo un método “prueba y error” (método Tamman). Tomando como ejemplo la reacción eutéctica, el valor máximo de este efecto deberá aparecer justo a la fracción

molar eutéctica, que se obtiene fácilmente extrapolando las dos curvas (para este efecto suelen ser rectas) de variación de la entalpía (aparente) con la composición en todo el rango de existencia del eutéctico, hasta su punto de corte (ver Figura 2.3.1). El valor de la entalpía y la composición en este punto determinarán el punto fijo eutéctico del diagrama, que podrá ser comprobado posteriormente preparando una mezcla de esta composición. Su comportamiento por DSC será similar al de un compuesto puro, debiendo reproducir la entalpía y temperatura de fusión eutécticas.

Este método entraña algunas aproximaciones. Por ejemplo, se supone que cada *reacción* del diagrama corresponde a una mezcla física, que el calor de la mezcla es despreciable y no contribuye al de su entalpía (ΔH), o que ésta no varía con la temperatura (solo con la fracción molar). De esta forma, la entalpía de cada reacción del diagrama de fases formará un triángulo (triángulo de Tamman) en el diagrama ΔH -composición. Obviamente, en algunos procesos (como la fusión o transiciones sólido-sólido) la entalpía será máxima para la concentración del componente puro así se obtendrá un medio triángulo rectángulo de Tamman, a cada lado del diagrama de fases.

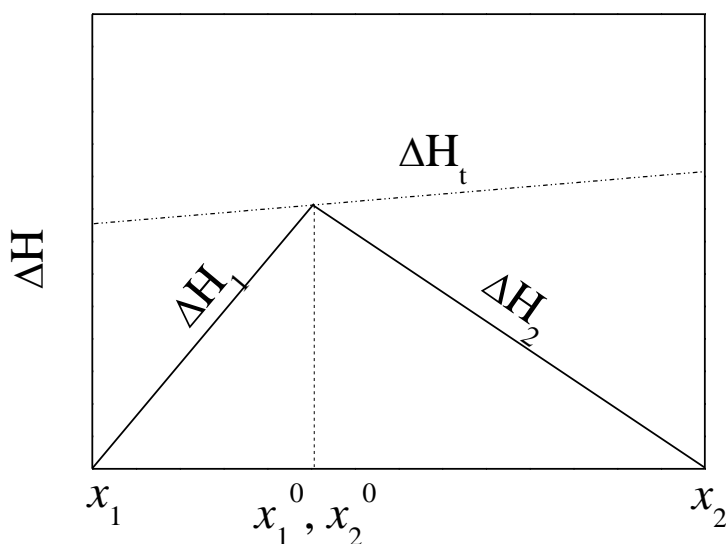


Figura 2.3.1. Diagrama ΔH -composición para un sistema binario simple con tan solo reacción eutéctica, mostrando la dependencia su calor de fusión aparente con la composición.

Los datos normalizados hacen que las entalpías de un proceso específico sean comparables entre sí en función de la composición, y se forma un triángulo en cada caso. Además, cada triángulo muestra los valores de la composición real en los puntos

característicos del diagrama de fases. En la Figura 2.3.2 se muestran los datos de la entalpía sin tratar, por gramo, y normalizados, por mol de mezcla de un proceso de solubilización, del sistema $[\text{HC13} + \text{Pb}(\text{C13})_2]$,⁶⁵ indicando el valor de la composición correcta en el punto característico específico.

Un tratamiento análogo al descrito para la reacción eutéctica deberá seguirse para resolver los puntos característicos o *reazione* que aparezcan en el diagrama de fases.

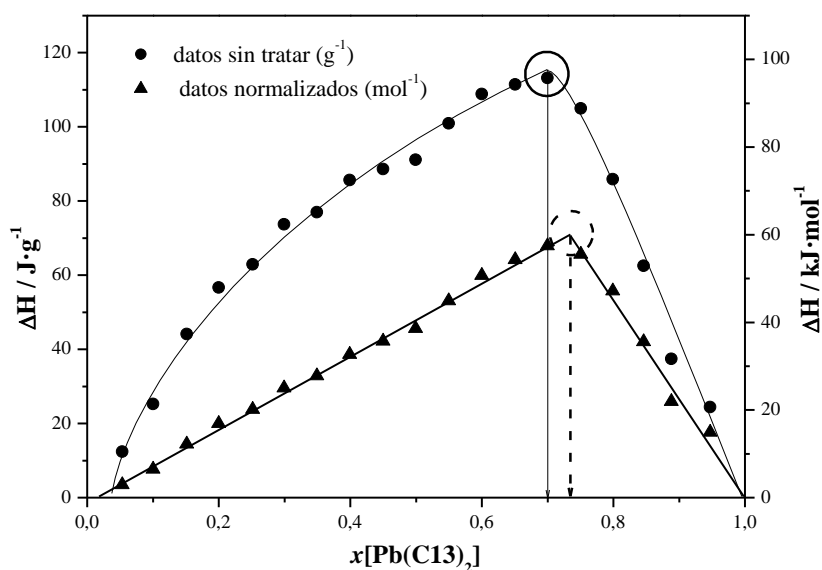


Figura 2.3.2 Representación de la entalpía de solubilización en el sistema $[\text{HC13} + \text{Pb}(\text{C13})_2]$ ⁶⁵ para datos sin tratar ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) y normalizados ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) (círculos y triángulos llenos, respectivamente). Los datos normalizados (por mol de mezcla) forman un triángulo mostrando la composición correcta donde el proceso es máximo (círculo vacío a trazos discontinuos).

Una vez normalizados los termogramas, se puede construir un gráfico en tres dimensiones (3D) de flujo de calor frente a temperatura y composición. Una de las proyecciones de este gráfico tridimensional) corresponde al diagrama 2D de T-composición. La proyección anterior nos ayuda a corregir ciertos valores. Así, por ejemplo, en la Figura 2.3.3A se muestra el gráfico 3D del sistema $[\text{LiC4} + \text{RbC4}]$ ⁷⁵ y la proyección 2D de la gráfica anterior, Figura 2.3.3B, en el que se presenta la construcción del gráfico de T-composición del diagrama de fases. Las líneas rojas en la Figura 2.3.3A corresponden al triángulo Tamman para la primera reacción eutéctica que aparece en este sistema, que también se muestra en el *diagrama de contorno* (el mismo

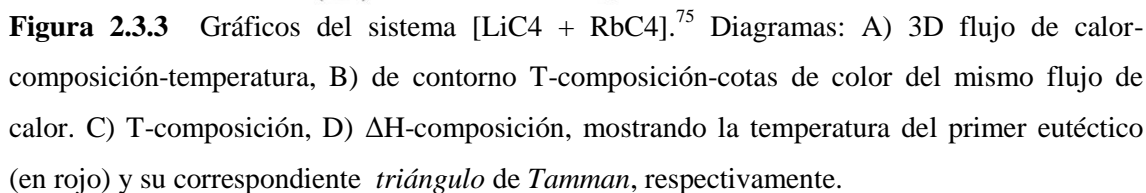
color indica una cota del mismo flujo de calor) y en el gráfico de T-composición (Figura 2.3.3C) y de ΔH -composición (Figura 2.3.3D).

Una ventaja importante de los triángulos de Tamman es la posibilidad de detectar compuestos intermedios, estudiando el hábito de ciertos triángulos, antes de su aislamiento y cristalización. En el ejemplo descrito en la Fig 2.3.3D (del sistema $[\text{LiC4} + \text{RbC4}]$), la entalpía para la reacción eutéctica primera va a cero en las composiciones $x(\text{LiC4}) = 0$ hasta 0,5. El último valor indica (junto con otro triángulo para una reacción diferente) que se forma un compuesto intermedio en composición (1:1) equimolecular.

Obviamente, cada proceso del diagrama de fases presenta un triángulo Tamman, en el diagrama de ΔH -composición. Algunas de las reacciones ocurren aisladas y su entalpía es fácil de medir (sólo el área por encima de la línea base del termograma), pero otras aparecen solapadas: en estos casos el tratamiento de los termogramas necesita deconvolucionar los efectos mediante un proceso de prueba y error ayudándose con los triángulos de Tamman correspondientes.

Un último punto interesante en cuanto a las entalpías, corresponde a las sales intermedias. Estos complejos son aislables y presentan una composición fija y una estructura y propiedades distintas de las que tienen los compuestos puros de partida. Son compuestos puros por sí mismos, diferentes de una mezcla física. Sin embargo, en el diagrama de ΔH -composición, cada entalpía considerada para esta especie está referida a un mol de mezcla.

Tomando como ejemplo una de las publicaciones correspondientes a esta Tesis, el de la sal mixta $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C3})_3$ (ver Anexo I. Publicaciones), con una estequiometría 2:1 entre las sales puras LiC3 y TlC3 ,³⁴ la entalpía de la fusión incongruente podría ser 14.0 o 41,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, según se considere como una mezcla o como un compuesto puro, respectivamente, (teniendo en cuenta la masa molecular total, 437.46 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ o la masa molecular de la mezcla con la composición $x(\text{LiC3}) = 0.667$, 145.82 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Es decir, un mol de mezcla de composición de la sal intermedia de estequiometría 2:1 son realmente 1/3 moles de ésta. Si utilizamos el triángulo Tamman correspondiente, el valor será, 14.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La entalpía de fusión de la sal mixta será, por tanto, tres veces este valor, 41,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



2.3.3 Deconvolución de la entalpía en procesos solapados.

Normalmente, cuando se empieza a resolver un diagrama de fases ya se tiene una idea de los que se va a encontrar (compuestos intermedios de fusión congruente o incongruente, eutécticos, peritéticos, clearing, o incluso estados vítreos). Y, por supuesto, es importante recordar si las mezclas que van a ser registradas en el DSC lo van a ser en primero o en uno de los siguientes calentamientos. De esto dependerá la aparición o no de efectos metaestables, fases vítreas o la formación de polimorfos monotrópicos,^{33,35} pudiendo incluso distinguir su naturaleza termodinámica o cinética. Por ejemplo, en el sistema $[\text{LiC}_4 + \text{Pb}(\text{C}_4)_2]$ ³³ (ver Anexo I. Publicaciones), las fracciones molares entre $x(\text{LiC}_4) = 0$ y $0,5$, presentan una transición vítrea debido al componente $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$ libre, incluso cuando las mezclas se prepararon por disolución y eliminando el disolvente.

Otro aspecto importante que presentan los termogramas obtenidos por DSC para cada fracción molar es que pueden compararse entre sí, si están normalizados, especialmente los más cercanos en composición, para poder observar su evolución, con el fin de identificar las diferentes reacciones que aparecen en el diagrama de fases. En todos los casos, la entalpía de transición varía siempre, presentando un máximo a una composición determinada. En cambio la temperatura puede permanecer constante o variar. En el primer caso, se trata de procesos invariantes, como los eutéctico, peritéticos, transiciones sólido-sólido, etc. En el segundo, tanto si aumenta como si disminuye, se trata de procesos no invariantes, como solubilizaciones (transición a *liquidus*), *clearing*, etc.

Los procesos *no-invariantes*, específicamente los procesos de solubilización, se producen en un amplio rango de temperaturas y pueden aparecer superpuestos con otras reacciones, como la aparición de un eutéctico, peritético o incluso procesos de fusión a cristal líquido, lo que hace difícil medir correctamente sus temperaturas y entalpías. En estos casos, para medir las entalpías es necesaria una deconvolución. Las temperaturas deben ser leídas en el punto de corte de la línea base del termograma con la pendiente de la fusión de una muestra patrón (indio, ácido benzoico,...), trasladada al máximo de los picos. Esta pendiente ha de ser _medida en las mismas condiciones experimentales. Las temperaturas on-set de los picos no son correctas para estudiar la solubilización ya que varía continuamente desde su origen en un peritético o eutéctico y termina en su

máximo, no existiendo en los picos un intervalo en que varíe linealmente (ver Figura 2.3.4).

Si se mide a velocidades de calentamiento lentas, es posible que estos procesos puedan llegar a separarse. Su deconvolución ya no sería necesaria, y, aunque los valores de las áreas no serían correctos (sería necesaria una nueva calibración energética al ser la velocidad de calentamiento muy diferente), se podría repartir proporcionalmente a

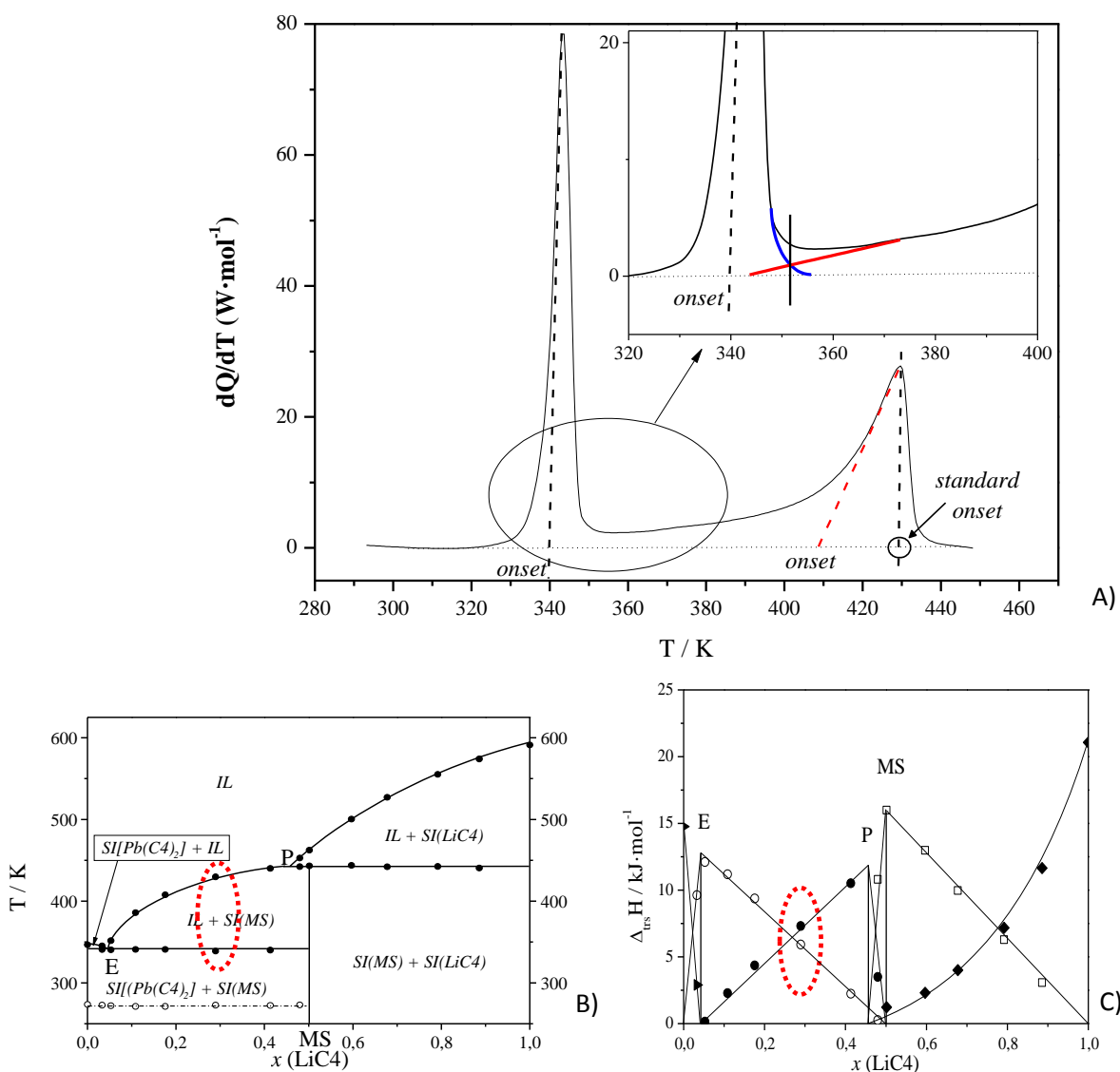


Figure 2.3.4 A) Detalle del termograma correspondiente a la fracción molar $x(\text{LiC4}) = 0,29$ en el sistema $[\text{LiC4} + \text{Pb}(\text{C4})_2]$,³⁵ mostrando la deconvolución estimada del área correspondiente al eutéctico y a la solubilización. Los valores de la temperatura (B) y la entalpía (C) de esta reacción se indican dentro de la línea de puntos de color rojo en el diagrama de T-composición, y en el diagrama de ΔH -composición, respectivamente.

esas áreas, el valor del área total, medida correctamente. Ya que los picos presentan gran asimetría para estas reacciones, la utilización de curvas gaussianas o lorentzianas no produce buenos resultados. Por lo tanto, debe utilizarse un método de "prueba y error" para deconvolucionar los valores de entalpía, con la ayuda de los diagramas temperatura-composición y entalpía-composición (triángulos de Tamman).

Se muestra en la Figura 2.3.4A (con la deconvolución estimada de ambas áreas), el termograma correspondiente a la composición $x(\text{LiC}_4) = 0,29$ del sistema $[\text{LiC}_4 + \text{Pb}(\text{C}_4)_2]$, con dos procesos consecutivos (eutéctico y solubilización). El mayor valor de la reacción eutéctica se produce en la composición eutéctica y va a cero para el compuesto puro $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$ (composición $x(\text{LiC}_4) = 0$) y para el compuesto $(\text{LiPb}(\text{C}_4)_3)$; de composición $x(\text{LiC}_4) = 0,5$. Por otro lado, la solubilización debe presentar su máximo en el punto peritéctico (P) y el valor es cero en la composición eutéctica y también para la sal intermedia formada (Figuras 2.3.4B y 2.3.4C). De esta forma se lleva a cabo este proceso de "prueba y error".

REFERENCIAS

- (1) Ramos Riesco, M.; Martínez, F.J.; López-Andrés, S.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Torres, M.R.; Garrido, L.; Rodríguez Cheda, J. A. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2547-2554. *Monotropic Polymorphism in Copper(II) Decanoate*.
- (2) Ramos Riesco, M.; Martínez-Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; Fernández-Martínez, A.; López de Andrés, S. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 497 - 509. *Study of the Polymorphism in Copper(II) Decanoate through Its Phase Diagram with Decanoic Acid, and Texture of the Columnar Thermotropic Liquid Crystal Developable Domains in This and Similar Systems*.
- (3) Menczel, J.B. and Bruce Prime, R., eds. *Thermal Analysis of Polymers. Fundamentals and Applications*. A. J. Willey & Son, Inc. 2008.
- (4) Gill, P.S.; Sauerbrunn, S.R.; Reading, M. J. *Therm. Analysis* **1993** *40*, 931-939. *Modulated Differential Scanning Calorimetry*.
- (5) Gabbott, P.; *Chapter 2. Fast Scanning DSC In Principles and Applications in Thermal Analysis*. Gabbott, P., Ed. Blackwell Pub., 2007.
- (6) Pijpers, T. F. J.; Mathot, V. B. F.; Goderis, B., Scherrenberg, R. L.; van der Vegte, E. W. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3601-3613. *High-Speed Calorimetry for the Study of the Kinetics of (De)vittrification, Crystallization, and Melting of Macromolecules*.
- (7) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Garrido, L.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem.B* **2008**, *112*, 16601-16609. *A Novel Rotator Glass in Lead(II) Pentanoate: Calorimetric and Spectroscopic Study*. (Este trabajo no ha sido incluido en la memoria de esta Tesis)
- (8) Ursby, T.; Unge, J.; Appio, R.; Logan, D. T.; Fredslund, F.; Svensson, C.; Larsson, K.; Labrador, A.; Thunnissen, M. M. G. M. *J. Synch. Rad.* **2013**, *20*, 648-653. *The macromolecular crystallography beamline I911-3 at the MAX IV laboratory*.
- (9) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122. *A short history of SHELX*.
- (10) Labrador, A.; Cerenius, Y.; Svensson, C.; Theodor, K.; Plivelic, T. S. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2013**, *425*, 072019. *The yellow mini-hutch for SAXS experiments at MAX IV Laboratory*.
- (11) a) Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B* **1993**, *192*, 55–69. *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. b) Rodríguez-Carvajal, J. *Comm. Powder Diffr. (IUCr) Newsl.* **2001**, *26*, 12. *Recent developments of the program FULLPROF*.
- (12) Rietveld, H. M. *J. Appl. Cryst.* **1969**, *2*, 65-71. *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*.
- (13) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Garrido, L.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*(51), 16601–16609. *A Novel Rotator Glass in Lead(II) Pentanoate: Calorimetric and Spectroscopic Study*.
- (14) Proffen, Th.; Billinge, S. J. L.; Egami, T.; Louca, D.Z. *Kristallogr.* **2003**, *218*, 132–143. *Structural analysis of complex materials using the atomic pair distribution function – a practical guide*.
- (15) Juhás, P.; Davis, T.; Farrow, C. L.; Billinge, S. J. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 560-566. *PDFgetX3: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions*.
- (16) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, **2008**.

- (17) Maroncelli, M.; Qi, S. P.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6237-6247. *Nonplanar conformers and the phase behavior of solid n-alkanes.*
- (18) Snyder, R. G.; Liang, G. L.; Strauss, H. L.; Mendelsohn, R. *Biophysical Journal* **1996**, *71*, 3186-3198. *IR spectroscopic study of the structure and phase behavior of long-chain diacylphosphatidylcholines in the gel state.*
- (19) Yan, W.H.; Strauss, H.L.; Snyder, R.G. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4229-4238. *Conformation of the Acyl Chains in Diacylphospholipid Gels by IR Spectroscopy.*
- (20) Snyder, R. G.; Strauss, H. L.; Elliger, C. A. *J. Phys. Chem* **1982**, *86*, 5145-5150. *Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains.*
- (21) Ramos Riesco, M.; Martínez-Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; da Silva, I.; Plivelic, T. S.; López de Andrés, S.; Ferloni, P. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2005–2016. *New Advances in the One-Dimensional Coordination Polymer Copper(II) Alkanoates Series: Monotropic Polymorphism and Mesomorphism.*
- (22) Ramos Riesco, M.; Martínez Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; Guerrero-Martínez, A.; Urones Garrote, E.; López-Andrés, S. (En preparación). *Metal alkanoates as nanoreactors: Copper(II) alkanoate polymorphs as selective template nanomatrices of CuO, Cu(OH)₂ and Cu nanoparticles.*
- (23) Martínez Casado, F. J.; Cañadillas-Delgado, L.; Cucinotta, F.; Guerrero-Martínez, A.; Ramos Riesco, M.; Marchese, L.; Rodríguez Cheda, J. A. *CrystEngCom* **2012**, *14*, 2660–68. *Luminescent lead(II) complexes: new three-dimensional mixed ligand MOFs*
- (24) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*(39), 12896-12902. *Structural and thermodynamic study on short metal alkanoates: lithium propanoate and pentanoate.*
- (25) Martínez Casado, F. J.; Fabelo, O.; Rodríguez-Velamazán, J. A.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R.; Labrador, A.; Rodríguez-Blanco, C.; Campo, J.; Sánchez-Alarcos, V.; Müller, H. *Cryst Growth Des.* **2011**, *11*, 4080–89. *Manganese(II) Butyrate-Based MOFs: Structures, Thermal and Magnetic Properties.*
- (26) Yoder, C. H.; Smith, W. D.; Katolik, V. L.; Hess, K. R.; Thomsen, M. W.; Yoder, C. S.; Bullock, E. R. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 267-269. *The Synthesis and Analysis of Copper (II) Carboxylates.*
- (27) a) Bird, M.J.; Lomer; T.R. *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 242-246. *The Crystal and Molecular Structure of Anhydrous Copper Butyrate.*
- (28) Cheda, J. A. R.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Gargani, S.; Ferloni, P. *Liquid Crystals* **2004**, *31*(1), 1-14. *Short chain copper(II) n-alkanoate liquid crystals.*
- (29) Park, S.-H.; Leeb, Y.-J.; Huh, Y.-D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11763-11765. *Inorganic-organic chain assemblies as lamellar nanoreactors for growing one-dimensional Cu(OH)₂ and CuO nanostructures.*
- (30) Lomer, T.R.; Perera; K. *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 2913-.2915. *Anhydrous Copper(II) Octanoate.*
- (31) Lomer, T.R.; Perera, K. *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 2912-.2913. *Anhydrous Copper(II) Decanoate.*
- (32) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Redondo, M. I.; Choquesillo-Lazarte, D.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *Cryst Growth Des.* **2011**, *11*, 1021–1032. *Anhydrous Lithium Acetate Polymorphs and Its Hydrates: Three-Dimensional Coordination Polymers.*

- (33) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Da Silva I.; Redondo, M. I.; Labrador, A.; Cheda, J. A. R. *Cryst Growth Des.* **2011**, *11*(3), 759–67. *Lithium and lead(II) butyrates binary system. Pure compounds and an intermediate salt: from 2D to 3D coordination polymers.*
- (34) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; da Silva, I.; Labrador, A.; Redondo, M. I.; García Pérez, M. V.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10075–10085. *Thermal and structural study of the crystal phases and mesophases in the lithium and thallium(I) propanoates and pentanoates binary systems: formation of mixed salts and stabilization of the ionic liquid crystal phase.*
- (35) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Da Silva, I.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 147-155. *Lithium-thallium (I) butyrates binary system: an intermediate salt and liquid crystal from non-mesogenic compounds.*
- (36) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R.; Cucinotta, F.; Fernández-Martínez, M.; Matesanz, E.; Marchese, L. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9489 - 9496. *Short lead(II) soaps: from weakly fluorescent crystals to strongly phosphorescent and structurally varied vitreous phases. A thermal, structural and spectroscopic study.*
- (37) Fernández-García, Marcos; Fernández-Martín, F.; Fernández-García, Marta; Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R. *Termotropismo y liotropismo en sistemas binarios alcanato de talio(I) y ácido alcanico: n-dodecanoato + n-dodecanoico.* En *La Investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las R. S. E. de Física y Química* **2006**, V. 3, pp. 263-271. Ed. R. S. E. de Física. Madrid.
- (38) Duruz, J. J.; Michels, H. J.; Ubelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1971**, *322*, 281-289. *Molten Fatty Acid Salts as Model Ionic Liquids. I. Thermodynamic and Transport Parameters of Some Organic Sodium Salts.*
- (39) F. J. Martínez Casado; Tesis Doctoral: *Alcanoatos de cadena corta puros y mezclas binarias. Estudio termodinámico y estructural de fases cristalina, vítrea y de cristal líquido iónico.* **2007**. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. Madrid.
- (40) Kofler, L.; Kofler, A.; Brandstatter, M. *Thermo-Mikro-Methoden*; Verlag Chemie: Weinheim/Bergstrasse, 1954, pp 151-171.
- (41) Kuhnert-Brandstatter, M. *Thermomicroscopy in the Analysis of Pharmaceuticals; International Series of Monographs in Analytical Chemistry*; Pergamon Press: Oxford; 1971; Vol. 45, Chapter 11
- (42) Mirnaya, T. A.; Yaremchuk, G. G.; Volkov, S. V. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1996**, *51*(8), 957-959. *Phase diagrams of binary alkanoate systems with common cation: Potassium isobutyrate-propionate, and sodium butyrate-isobutyrate.*
- (43) Sanesi, M.; Ferloni, P.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch.* **1977**, *32a*, 1173-1177. *On the Thermal Behaviour of Li, Na, K and Rb n.C5—n.C7 Alkanoates.*
- (44) Cheda, J. A. R.; Redondo, M. I.; García, M. V.; López-de-la-Fuente, F. L.; Fernández-Martín, F.; Westrum Jr, E. F. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*(8), 3590-3598. *A thermophysical study of the melting process in alkyl chain metal n-alkanoates: The thallium (I) series.*
- (45) Sanesi, M.; Ferloni, P.; Zangen, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch.* **1977**, *32a*, 285-288. *Phase Transitions in Caesium n.C5 — n.C12 Alkanoates.*
- (46) Martínez Casado, F. J.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Cheda, J. A. R.; Sánchez Arenas, A.; López de Andrés, S.; García-Barriocanal, J.; Rivera, A.; León, C.; Santamaría, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(18), 6826-6831. *Intermediate Rotator Phase in Lead(II) Alkanoates.*
- (47) Bui, H. L.; de Klerk, J. A. *Chem. Eng. Data* **2013**, *58*, 1039–1049. *Lithium C₁–C₁₂ n-Alkanoates: Thermal Behavior from –30 °C to 600 °C.*

- (48) Franzosini, P.; Sanesi M.; *Thermodynamic and Transport Properties of Organic Salts*. In *IUPAC Chemical Data Series*, No. 28 ; Pergamon Press, London 1980.
- (49) a) Skoulios, A.; Luzzati, V. *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 278-286; *La Structure des Colloïdes d'Association. III. Description des Phases Mésomorphes des Savons de Sodium Purs, Rencontrées au-Dessus de 100 °C*. b) Gallot, B.; Skoulios, A. *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 826-831. *La Structure des Colloïdes d'Association. VI. Polymorphisme des Groupes Polaires dans les Phases Mésomorphes des Savons Alcalins Purs*. c) Abied, H.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Weber, P.; Giroud-Codquin, A. M.; Marchon, J. C. *Liq. Cryst.* **1987**, 2(3), 269-279. (Este artículo ha sido reeditado: *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 1249-1254). *Investigation of the Structures of the Crystalline and Columnar Phases of Linear chain Copper(II) Alkanoates*.
- (50) Franzosini, P.; Ferloni, P. *Molten Alkali Metal Alkanoates*, *IUPAC Solubility Data Series*, Schiraldi, A., Spinolo, G., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1988, Vol. 33 (and references therein).
- (51) Mirnaya, T. A.; Volkov, S. V. *Ionic Liquid Crystals as Universal Matrices (Solvents). Main Criteria for Ionic Mesogenicity*. In *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. R.D. Rogers et al., Eds.; NATO Science Series; Kluwer Academic Publ: 2003. pp 439-456 (and references therein).
- (52) a) Vand, V.; Lomer, T. R.; Lang, A. *Acta Crystallogr.* **1949**, 2, 214-220. *The Crystal Structure of Form A of Potassium Caprate*. b) Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 11-14. *The Unit-cell Dimensions of Potassium Soaps*. c) Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 14-17; Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 14-17. *The Application of Booth's Method of Steepest Descents to the Determination of the Structure of Potassium Caproate*. d) Dumbleto, J. H.; Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 301-307. *The Crystal Structure of Potassium Palmitate (Form B)*.
- (53) Giroud Godquin, A. M.; Marchon, J. C.; Skoulios, A. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90(22), 5502-5503. *Discotic mesophases of dirhodium tetracarboxylates*.
- (54) Marchon, J. C.; Maldivi, P.; Giroud Godquin, A. M.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Strommen, D. P. *Philos. Trans. R. Soc. Lon. A* **1990**, 330, 109-116. *Columnar Liquid Crystals Derived from Long-Chain Carboxylates of Transition Metal Ions [and Discussion]*.
- (55) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. *R. Cryst. Growth Des.* **2011**, 11(4), 1021-1032. *Anhydrous Lithium Acetate Polymorphs and Its Hydrates: Three-Dimensional Coordination Polymers*.
- (56) Shaikh, A. M.; Dhar, V. *J. Appl. Cryst.* **1982**, 15, 635-636. *Crystal data for high-temperature dicalcium lead propionate, $\text{Ca}_2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{Cn}_2\text{COO})_6$* .
- (57) Stadnicka, K.; Glazer A. M. *Acta Crystallogr. B* **1980**, 36, 2977-85. *The Structure of and Disorder in Dicalcium Barium Propionate*.
- (58) Kiosse, G. A.; Razdobreev, I. M.; Malinovskii, T. I. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1985**, 282, 318-320. *Crystal-structure of Dicalcium Barium Butyrate, $\text{Ca}_2\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_6$ at 340-K*
- (59) Lynch, M. L.; Pan, Y.; Laughlin, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100(1), 357-361. *Spectroscopic and Thermal Characterization of 1:2 Sodium Soap/Fatty Acid Acid-Soap Crystals*.
- (60) Mirnaya T. A.; Polishchuk, A. P.; Bereznitski, Y. V.; Ferloni P. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 1337-1339. *Phase Diagram of the Binary System of Barium and Sodium n-Butanoates*.
- (61) Fernández-García, M.; Cheda, J. A. R.; Westrum, E. F.; Fernández-Martín, F. J. *Colloid Interf. Sci.* **1997**, 185, 371-381. *Interactions in the Thallium(I) Heptanoate and Heptanoic Acid System: Association, Aggregation, and Phase Behavior*.

- (62) Cheda, J. A. R.; Fernández-García, M.; Ferloni, P.; Fernández-Martín, F. J. *Chem. Thermodyn.* **1991**, 23, 495-502. *{Thallium(I) n-tetradecanoate + n-tetradecanoic acid} phase diagram: formation of a molecular complex.*
- (63) Fernández-García, M.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R.; Fernández-García, M.; Westrum, E. F.; Fernández-Martín, F. J. *Lipid Res.* **1997**, 38, 361-372. *Molecular association of normal alcanoic acids with their thallium(I) salts: a new homologous series of fatty acid metal soaps.*
- (64) Cheda, J.A.R.; Ortega, F.; Sanchez Arenas, A.; Cosio, A.; Fernandez-Garcia, M.; Fernandez-Martin, F.; Roux; M.V.; Turrión, C. *Pure & Appl. Chem.* **1992**, 64(1), 65-71. *Binary phase diagrams of lead(II) n-alkanoates and n-alkanoic acids.*
- (65) Roux, M. V.; Turrión, C.; Sánchez Arenas, A.; Cheda, J. A. R. *Langmuir* **1996**, 12(10), 2367-2370. *Lead(II) Di-n-tridecanoate + n-Tridecanoic Acid Phase Diagram: A Surfactant-Solvent-like Behavior.*
- (66) Mirnaya, T. A.; Yaremchuk, G. G.; Prisyazhnyi, V. D. *Liq. Cryst.* **1990**, 8(5), 701-705. *Formation of smectic mesophases in binary systems of short chain alcanoic acid salts.*
- (67) Mirnaya, T. A.; Yaremchuk, G. G.; Volkov, S. V. *Z. Naturforsch* **1993**, 48a, 995-999. *Phase Diagrams of Binary Systems of Some Alkali Propionates.*
- (68) Mirnaya, T. A.; Dradah, V. S.; Yaremchuk, G. G. *Z. Naturforsch* **1999**, 54a, 685-688. *Mesophase and Glass Formation in Binary Systems of Caesium and Alkali-Earth Metal Butyrates.*
- (69) Krzyzak E.; Wojakowska, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 93(3), 721-726. *THERMODYNAMICS AND PHASE EQUILIBRIUM STUDIES OF SILVER HALIDE-COBALT(II) HALIDE SYSTEMS.*
- (70) Bernstein, J. in *Polymorphism in molecular crystals*. Clarendon Press, Oxford, **2002**.
- (71) Miura, H.; Ushio, T.; Nagai, K.; Fujimoto, D.; Lepp, Z.; Takahashi, H.; Tamura, R. *Cryst. Growth Des.* **2003**, 3 (6), 959-965. *Crystallization of a Desired Metastable Polymorph by Pseudoseeding, Crystal Structure Solution from Its Powder X-ray Diffraction Data, and Confirmation of Polymorphic Transition.*
- (72) Tamman, G. *Z. Anorg. Chem.* **1903**, 37, 303-313. *Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse.* b) Tamman, G. *Z. Anorg. Chem.* **1905**, 47, 289-213. *Über die Abwendung der thermischen Analyse III.*
- (73) Zi-Ru, L.; Ying-Hui, S.; Cui-Mei, Y.; Yang-Hui, K. *Thermochim. Acta* **1995**, 250(1), 65-76. *Measurement of the eutectic composition and temperature of energetic materials. Part 1. The phase diagram of binary systems.*
- (74) Cui-Mei, Y.; Zi-Ru, L.; Yang-Hui, K. Chao-Lin, J.; Xi-Mei, G. *Thermochim. Acta* **1995**, 262, 185-193. *Thermal behaviour and phase diagram for the RDX/NQ binary system.*
- (75) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Cheda, J.A.R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 87(1), 73-77. *RUBIDIUM AND LITHIUM BUTANOATES BINARY PHASE DIAGRAM Formation of a stable lyotropic liquid crystal phase and two mixed salts.*

Capítulo 3

Sales puras. Resultados y Discusión

Introducción

En este capítulo se presentan todos los estudios realizados en sales puras de diferentes series de alcanosatos metálicos. Concretamente se han realizado estudios:

- Calorimétrico (DSC, TGA), espectroscópico (FTIR) y estructural (XRD, análisis PDF y RMN) de todos los miembros de los alcanosatos de cobre (II) de cadena lineal corta o media ($2 \leq nC \leq 16$).
- Calorimétrico (DSC) y estructural (XRD) de algunos miembros de los alcanosatos de litio de cadena corta ($2 \leq nC \leq 5$).
- Estructural y espectroscópico (luminiscencia y fosforescencia) o de propiedades magnéticas de algunos miembros de los alcanosatos de plomo (II), manganeso (II) y talio(I).

Las series de litio,¹ talio(I)² y plomo(II)^{1,3} habían sido objeto de estudio anteriormente en el grupo de investigación. Al disponer de muestras bien caracterizadas y puras de compuestos de estas series, ha sido posible, no solo resolver sus estructuras, sino también el poder utilizarlas para resolver sistemas binarios de estas sales, cuyo interés se explica más adelante en el Capítulo 4.

Las propiedades fotoluminiscentes y/o magnéticas que presentan algunos de estos alcanosatos metálicos y sus aductos llevó a que se sintetizaran y estudiaran el butanoato de manganeso(II), y los complejos de butanoato de plomo(II) con 4,4'-bipiridina y 1,2-bis(4-piridil)eteno (ambos ligandos puente), respectivamente.

El acetato de litio no fue necesario sintetizarlo al existir muestras comerciales de altísima pureza (99,99% para el anhidro, y 99,999% para el dihidratado). Aparte del hidrato conocido de esta sal, fueron descubiertos y resueltos dos polimorfos del compuesto anhidro y otros tres hidratos con distinta proporción de agua en la estructura. Los demás alcanosatos de litio fueron sintetizados según se describe en la bibliografía.¹ Algunos de estos compuestos se utilizaron para estudiar sistemas binarios (ver Capítulo 4).

La razón de haber elegido estas series está en el diferente comportamiento en lo que se refiere al proceso de *fusión escalonada*, que en cada caso sigue una secuencia propia que se resume a continuación, enumerando las distintas fases del proceso:

Serie de cobre(II): cristal – cristal líquido – descomposición

Serie de litio: cristal – fase rotor – cristal líquido – líquido isotrópico.

Serie de plomo(II): cristal – fase rotor – cristal líquido – líquido isotrópico.

Serie de talio(I): polimorfismo enantiotrópico –fase *condis* – cristal líquido – líquido isotrópico.

3.1 Sales de cobre

En este apartado se han estudiado el comportamiento térmico y la estructura de los alcanos de cobre(II), desde $nC=2$ hasta $nC=16$. De todas las técnicas utilizadas han resultado especialmente apropiadas las calorimétricas, DSC y SDT, y las estructurales, XRD (tanto en polvo como en monocristal) y la dispersión total de RX de alta energía (análisis PDF), en función de la temperatura. La característica general, que los distingue además de las otras series estudiadas en este trabajo, es que todos ellos presentan la misma unidad molecular, *paddle-wheel* (“rueda de palas” o *discos*) (ver Figura 3.1.1 y 3.1.2.a), en todas sus fases sólidas o mesomórficas. Y no aparecen en estado líquido isotrópico, simplemente porque no forman este estado ninguno de ellos, al descomponerse desde la mesofase.

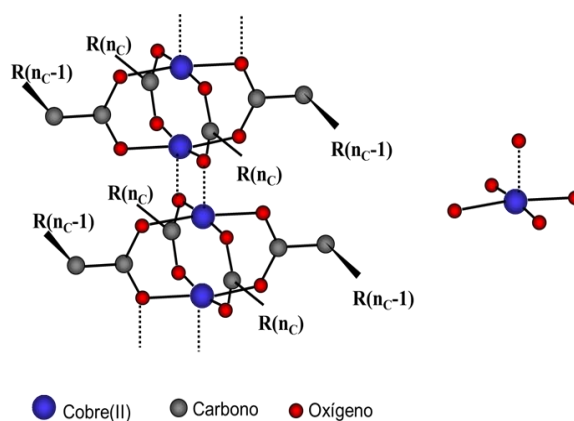
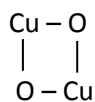


Figura 3.1.1 Coordinación de dos *paddle-wheel* (unidades moleculares). A la derecha, el grupo cromóforo CuO_4O , presentando su coordinación de pirámide cuadrangular.

Las *paddle-wheels* están unidas, entre sí, por un doble enlace de coordinación fuerte del tipo:



formando cadenas (*catena*, ó *catenae* en plural, a partir de ahora, para distinguirlas de las cadenas alquílicas, Figura 3.1.2.b), que son estructuras unidimensionales (1D), y que

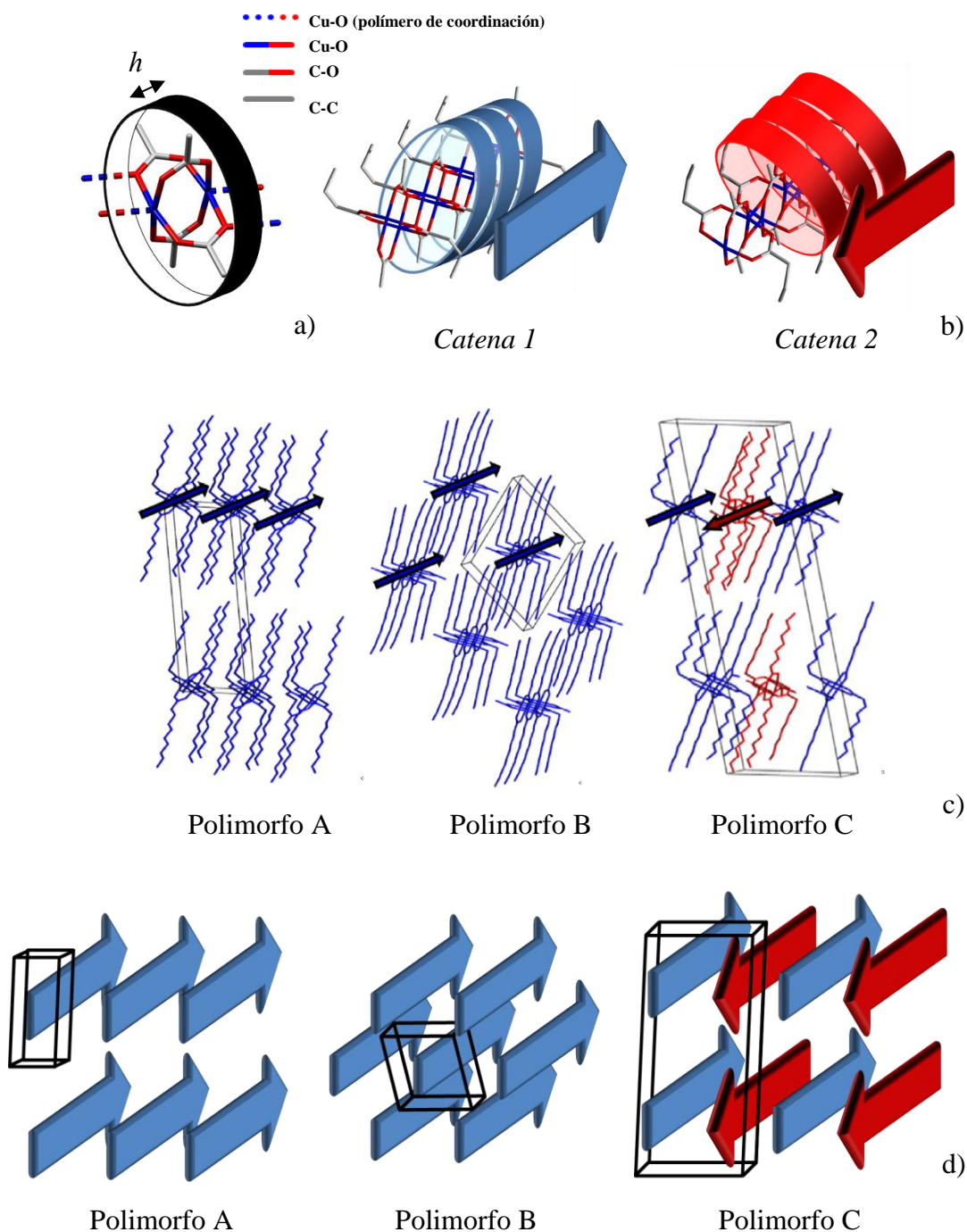


Figura 3.1.2 (a) Unidad de *paddle-wheel* (*disco*) indicando su anchura (h); (b) cadenas de coordinación 1D ó *catenae* (1 y 2 son similares, rotadas 180° con respecto al eje de los *discos*), indicando dirección de inclinación de los *discos*; (c) representación esquemática de los polimorfos A (a), B (b) y C (c) del $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$, mostrando la bicapa en A y C, la interdigitación en B (se omiten los hidrógenos para mayor claridad); (d) representación esquemática de los tres polimorfos basada en la orientación de las *catenae* e indicando la celda unidad.

están desordenadas en la mesofase columnar discótica. La estructura de *paddle-wheel* y, por tanto, de las *catenae*, solo se destruye tras la descomposición o pirólisis. Las diferentes *catenae*, con la cadenas alquílicas alrededor del núcleo formado por las *paddle-wheels*, están unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals (a través de dichas cadenas alquílicas) en todas las fases.

Polimorfismo. Estructuras cristalinas

Se han encontrado hasta tres estructuras polimórficas distintas en los alcanoatos de cobre(II), denominados polimorfos A, B y C, por orden cronológico de identificación, y que se encuentran en miembros de distinta longitud de cadena. El $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ ha sido el único compuesto en el que se han aislado los tres polimorfos, cuyas estructuras se representan esquemáticamente en la Figura 3.1.2.c y d. Los polimorfos A y C son bicapa o *lamelares*, mientras que el polimorfo B presenta las cadenas alquílicas interdigitadas dos a dos. Otra diferencia importante corresponde a la orientación de los *discos*, que se encuentran inclinados con respecto a la dirección de las *catenae* (y representados con las flechas azules o rojas en la figura). Así, en los polimorfos A y B, todas las *catenae* tienen la misma orientación, mientras que en el polimorfo C la orientación de las *catenae* es alternada.

La obtención de los tres polimorfos se describe en los apartados 2.2 y 2.3 del Capítulo 2. El polimorfo A se ha encontrado en los miembros de la serie con $3 \leq n_C \leq 10$. El polimorfo B aparece únicamente en los miembros pares de la serie con $8 \leq n_C \leq 14$. Por último, el polimorfo C se encuentra en los miembros más largos de la serie, con $n_C \geq 9$. En cuanto a la estabilidad de los polimorfos, los estables son el A y el C, en los miembros con $n_C \leq 9$ y $n_C \geq 10$, respectivamente.

Los tres polimorfos son centrosimétricos y presentan una unidad asimétrica similar, formada por un átomo de cobre y dos carboxilatos. Estos dos carboxilatos son diferentes: uno de ellos presenta una conformación *todo trans* de los átomos de carbono de la cadena alquílica, y el otro tiene un defecto *gauche* en el carbono α de la cadena. Las *paddle-wheels* están constituidas por dos unidades asimétricas (relacionadas a través del centro de inversión, en mitad de la *paddle-wheel*). A continuación se describen los tres polimorfos de manera más exhaustiva:

a) El polimorfo A presenta una celda unidad triclinica (grupo espacial P-1) y muestra una ordenamiento de *catenae*-1D, que crecen en el plano del carboxilato con la

cadena alquílica *todo trans* de la *paddle-wheel*. Existe un ángulo característico entre los ejes de ambas cadenas alquílicas con respecto al plano perpendicular de las *catenae* Cu-O de unos 20-25°, dependiendo de los diferentes compuestos. Esta estructura de cadenas cruzadas ha sido designada como de “cola de golondrina” por Corkery,⁴ que también la muestran todos los miembros cortos (por lo menos hasta $nC = 8$) de los alkanoatos de zinc en su polimorfo más estable.^{5,6} La estructura del polimorfo del $Cu(C9)_2$ -A se muestra en la Figura 3.1.3.

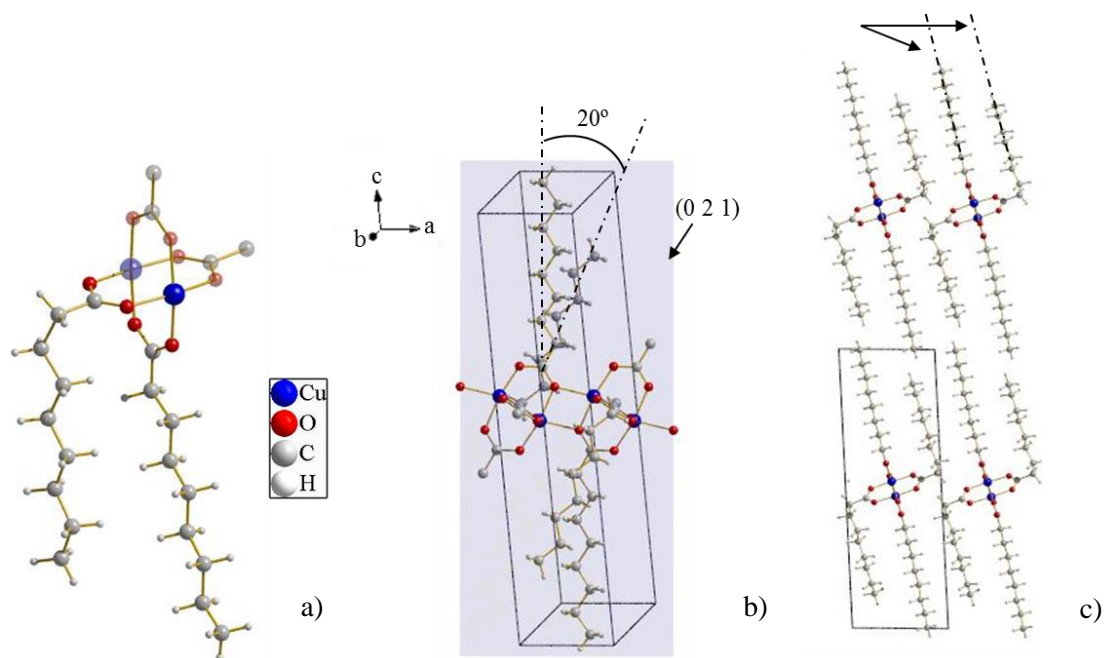


Figura 3.1.3. Estructura del $Cu(C9)_2$ -A: a) unidad asimétrica (los átomos semitransparentes han sido generados por operaciones de simetría); b) ángulo formado por las dos cadenas alquílicas, perpendicular al plano (021), que contiene las *catenae*; c) empaquetamiento *lamelar* a lo largo del eje *a*, mostrando los planos que contienen los átomos de C (paralelos).

b) El polimorfo B muestra una estructura de *catenae*-1D con las misma orientación e interdigitadas, en una celda triclínica (ver Figura 3.1.4). A diferencia del polimorfo A, estas *catenae* crecen en el plano formado por los carboxilatos que presentan el defecto *gauche*. La estructura de “cola de golondrina” se mantiene, aunque el ángulo entre las dos cadenas alquílicas es menor que en el caso anterior (5-15°). Es importante resaltar que el empaquetamiento pseudo-hexagonal que presentan las *catenae* se asemeja al que se observa en la fase de cristal líquido columnar discótica (que es hexagonal). Este parecido podría explicar la formación parcial de esta fase polimórfica al enfriar desde el cristal líquido.

c) El tercer polimorfo observado en la serie $\text{Cu}(\text{Cn})_2$, C (ver Figura 3.1.5), presenta una celda monoclinica (grupo espacial $C2/c$), con 4 *paddle-wheels* en la celda unidad ($Z = 8$). La orientación de las *catenae* es alternada, como se ha explicado ya

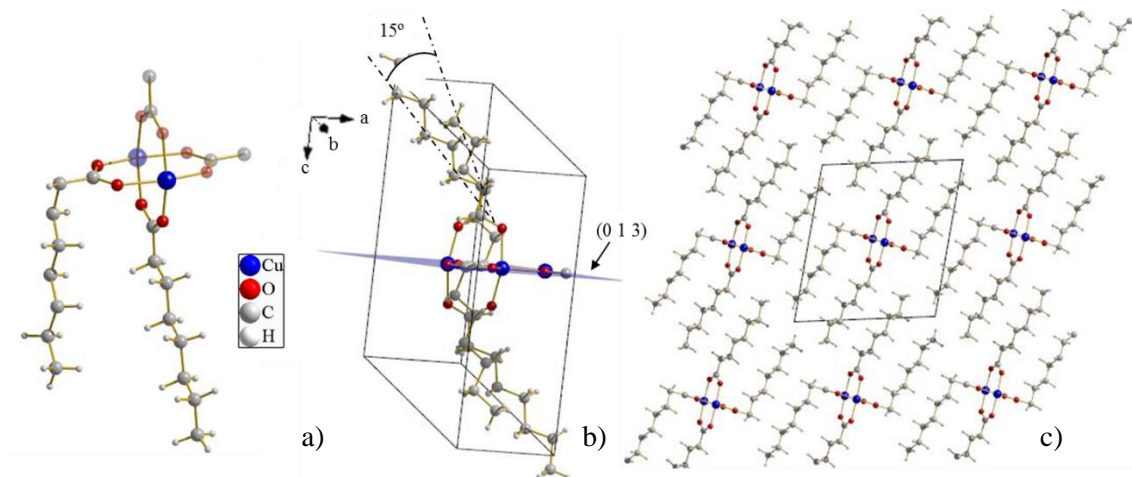


Figura 3.1.4. Estructura del $\text{Cu}(\text{C8})_2\text{-B}$: a) unidad asimétrica (los átomos semitransparentes han sido generados por operaciones de simetría); b) ángulo formado por las dos cadenas alquílicas, perpendicular al plano (013) , que contiene las *catenae*; c) empaquetamiento (pseudo-hexagonal) interdigitado a lo largo del eje a .

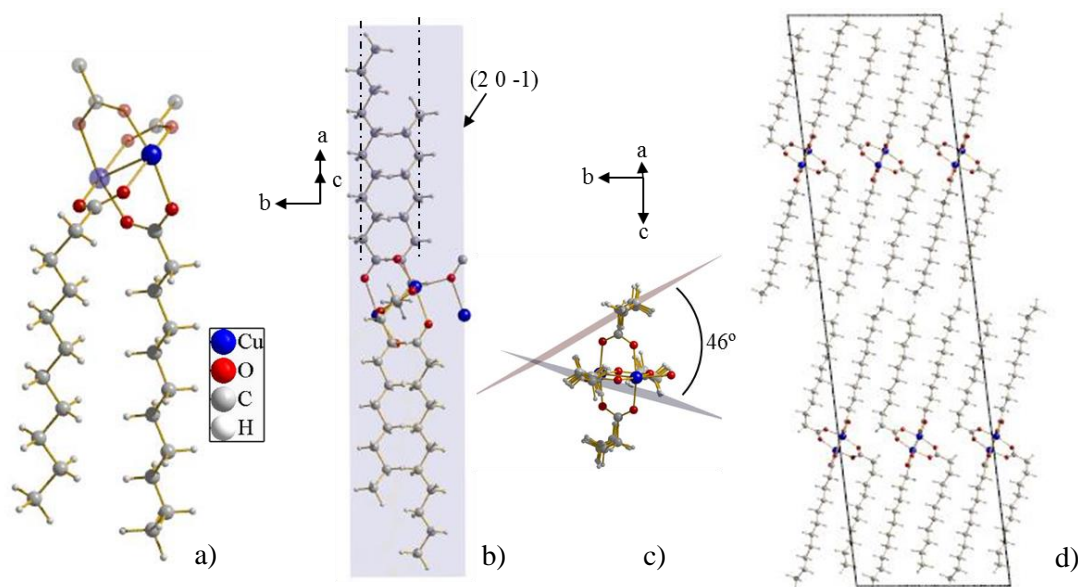


Figura 3.1.5. Estructura del $\text{Cu}(\text{C11})_2\text{-C}$: a) unidad asimétrica (los átomos semitransparentes han sido generados por operaciones de simetría); b) proyección en el plano que contiene las *catenae* $(20-1)$, mostrando el ángulo insignificante formado entre ambas cadenas alquílicas; c) intersección de los planos que contienen los átomos C de las cadenas alquílicas, mostrando la estructura de *herringbone*; d) empaquetamiento bicapa a lo largo del eje b (la orientación alternante de las *catenae* no puede apreciarse en esta proyección, ver Figura 3.1.2).

anteriormente (Figuras 3.1.2.c y d), con estructura bicapa, como el polimorfo A, y que crece en el plano de los carboxilatos *todo trans*. En este caso no se observa la “cola de golondrina”, ya que el ángulo entre ambos tipos de cadenas alquílicas es despreciable. Sin embargo, ambas cadenas muestran un empaquetamiento *herringbone* (orden orientacional interno),⁷ con un ángulo de alrededor de 45°, a diferencia de los otros dos polimorfos, cuyos planos son casi paralelos (< 5°).

Con el fin de detallar la distinta disposición de las cadenas alquílicas en cuanto al ángulo que forman entre ellas en los diferentes polimorfos (estructura de *cola de*

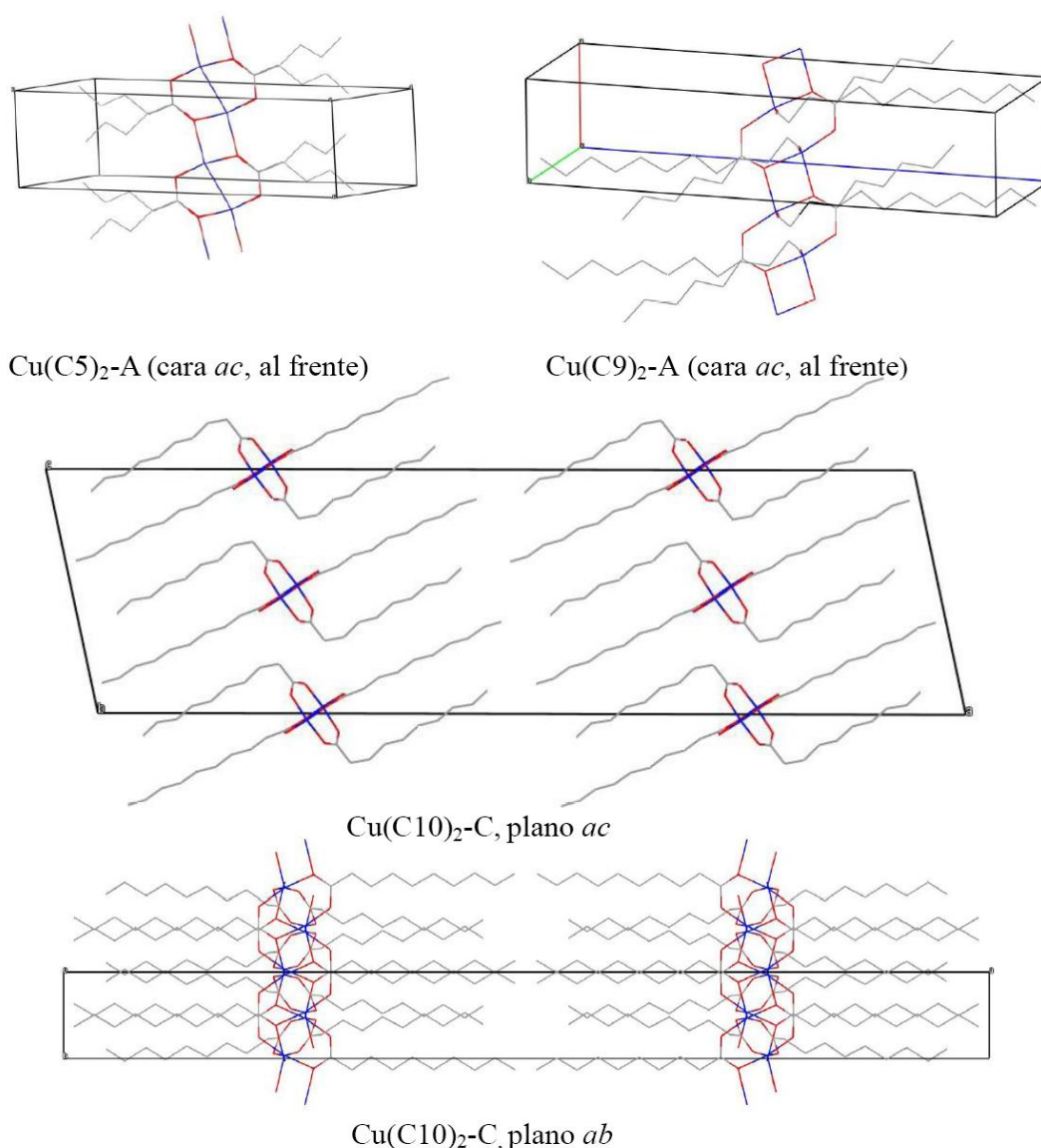


Figura 3.1.6. Imágenes de la estructura de los compuestos Cu(C5)₂, Cu(C9)₂, ambos polimorfo A, mostrando la estructura de cadenas cruzadas (“cola de golondrina”) en los planos *ac*. Cu(C10)₂ solo el polimorfo C, dos proyecciones en los planos *ac* y *ab* de su celda; Las cadenas alquílicas tienen orientaciones paralelas en las dos proyecciones. El tamaño relativo de las celdas es real.

golondrina), se muestra a continuación (Figura 3.1.6) distintas proyecciones de varios polimorfos, A y C, de los alcanatoatos de cobre(II).

Todavía podría existir un cuarto polimorfo, al menos para el $\text{Cu}(\text{C10})_2$, el publicado por Lomer y Perera.⁸ Estos autores sintetizaron este compuesto por el método de contra-difusión en gel, no utilizado en esta Tesis Doctoral. La estructura propuesta por estos autores no coincide con ninguna de las encontradas aquí, pero combina características de ellas: a) es bicapa y presenta una celda triclínica con una única unidad de *paddle-wheel* (como A), pero con parámetros de celda significativamente diferentes; b) la *catenae* 1D se forma en el plano con los átomos de Cu y los carboxilatos con el defecto *gauche* (como B); c) los ejes de los dos tipos de cadenas alquílicas son paralelas entre sí (como C), aunque no hay una estructura *herringbone* en este caso.

Comportamiento térmico de los polimorfos

La relación entre los polimorfos es monotrópica, es decir, que no presentan una transición reversible entre ellos. Además, los miembros con $n\text{C} \geq 9$ que presentan polimorfismo o baja cristalinidad (ya sean obtenidos por recristalización en determinados disolventes o por enfriamiento rápido desde la mesofase) llevan asociados una conversión cinética característica en calentamiento, observada por calorimetría DSC y conocida como efecto *endo-exo*. Este efecto, es conocido desde hace décadas y explicado por primera vez en esta Tesis y en los artículos que la componen. Esto ha sido posible gracias al estudio estructural en función de la temperatura (termodifratogramas) y a la combinación de técnicas instrumentales (XRD, DSC estándar y modulado, y análisis PDF). De esta forma, se pudo probar que el efecto *endo-exo* consiste en la fusión del polimorfo o mezcla de polimorfos metaestables (A y/o B), según los casos, seguido de una *cristalización fría* (exotérmica) a polimorfo C.

Mesomorfismo (cristal líquido columnar discótico)

Por otra parte, la fase de cristal líquido columnar discótico presenta una estructura que recuerda al polimorfo B. Sin embargo, en este caso, las cadenas alquílicas se encuentran fundidas, y los *discos* no presentan inclinación con respecto a la dirección de las *catenae* (a excepción del $\text{Cu}(\text{C4})_2$, cuya mesofase CLCD es tetragonal y con los *discos* inclinados) (ver Figura 3.1.7). La observación, mediante microscopía de luz polarizada, de fracciones molares altas de sistemas binarios de alcanatoatos de cobre(II) y sus correspondientes ácidos permitió la obtención de texturas (*developable domains*),

que identificaron la naturaleza columnar discótica hexagonal de la mesofase de todos los miembros, excepto, como se ha explicado, para el $\text{Cu}(\text{C4})_2$. Es de resaltar la dificultad que existía en la obtención de estas texturas, ya que estos compuestos descomponen desde la mesofase antes de alcanzar el líquido isotrópico (ver Apartado 4.1.1).

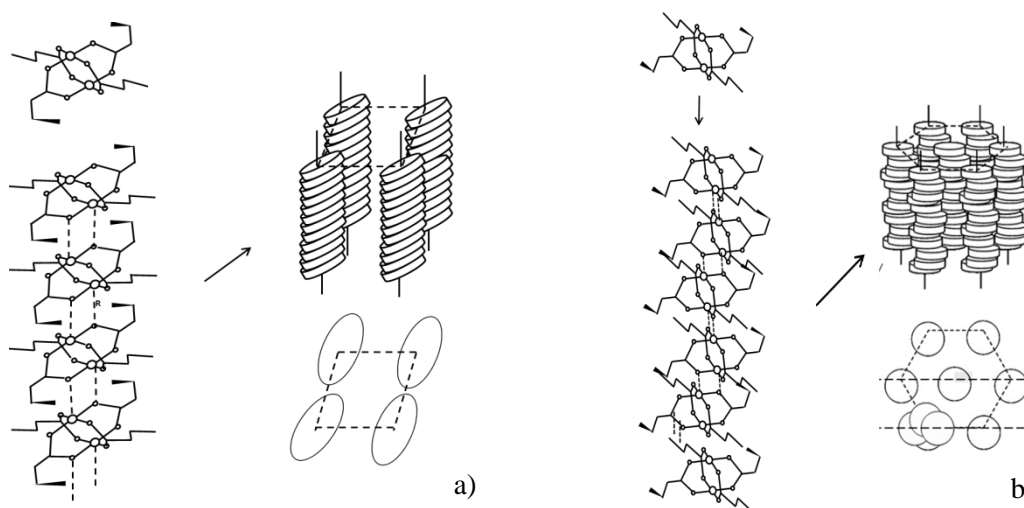


Figura 3.1.7. Representación esquemática de la fase de cristal líquido columnar discótico, tetragonal (a) y hexagonal (b).

Obtención de nanopartículas.

Además, un descubrimiento importante observado durante la realización de la Tesis Doctoral fue la obtención selectiva de nanopartículas de CuO y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ desde los polimorfos bicapa (A y C) e interdigitados (B), respectivamente. Ambos tipos de polimorfos actúan como *nanorreactores* selectivos de dos compuestos distintos y con morfologías diferentes en reacciones heterogéneas de un solo paso con disoluciones de NaOH . Así, las nanopartículas de CuO presentan una forma de *plaqueta*, mientras que la morfología de las de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es de *nanohilos*. Esto está relacionado directamente con la estructura cristalina de ambos tipos de polimorfos. Además, la pirólisis o la oxidación en aire a altas temperaturas desde el cristal líquido columnar discótico, conducen a la formación de nanopartículas de Cu o CuO , respectivamente. Particularmente, el análisis de los gases producidos en la pirólisis permite proponer un mecanismo para esta descomposición. Todos estos resultados han sido compilados en un artículo para su publicación.⁹

Por último, existe un aspecto importante en la serie de los alcanos de cobre(II) que no ha sido objeto de estudio en esta investigación, el de su

comportamiento magnético. Es obvio que el Cu(II) aislado es paramagnético (tiene un electrón *d* desapareado en su estado fundamental, con un momento magnético de 1MB). Pero en estado sólido su comportamiento magnético es distinto, dependiendo del contraión, de la naturaleza del enlace que formen entre sí, y de su estructura cristalina. Se ha medido, ya en los años 50-60 del siglo pasado, la susceptibilidad magnética de los alcanatoatos de cobre (II) puros,¹⁰⁻¹² encontrando para éstos complejos un momento magnético muy bajo (*subnormal*), respecto al del ion aislado debido a la formación de *dímeros*, es decir, *paddle-wheels*. En 1988, Campbell *et al.* encontraron por primera vez, mediante estudios de RMN en el butirato de cobre(II) anhidro, al igual que en otros compuestos análogos, un acoplamiento antiferromagnético.¹³ Más recientemente, en el estudio llevado a cabo por espectroscopía de resonancia de espín electrónico (ESR a partir de ahora) en los alcanatoatos de cobre(II)¹⁴ con $7 \leq nC \leq 10$, en el rango de temperatura de 100 a 300K, encontraron que estos compuestos exhibían un comportamiento magnético altamente dependiente de la temperatura, y fuertemente *antiferromagnético*, debido al acoplamiento de espines a través de los puentes carboxilato de las *paddle-wheels* y de las *catenae* poliméricas de coordinación 1D. Este comportamiento es extensible a los aductos piridínicos de estos compuestos, también estudiados en la misma publicación.

A lo largo de las últimas décadas se han publicado numerosos trabajos e incluso revisiones¹⁵⁻¹⁸ sobre la serie de alcanatoatos de cobre(II) por distintos grupos de investigación, utilizando diferentes técnicas. A pesar de ello, quedaban sin explicar aspectos de suma importancia sobre esta serie, que han sido abordados y resueltos en esta memoria de investigación, materializados en cuatro artículos (SI incluidas). Tres de ellos se señalan a continuación (uno de ellos en preparación), y el cuarto se desarrolla en el Capítulo 4.

Artículo 2. CRYSTAL GROWTH & DESIGN 2008, 8(7), 2547–2554

Monotropic Polymorphism in Copper(II) Decanoate.

M. Ramos Riesco, F. J. Martínez Casado, S. López-Andrés, M. V. García Pérez, M. I. Redondo Yélamos, M. R. Torres, L. Garrido, and J. A. Rodríguez Cheda.

Artículo 3 . CRYSTAL GROWTH & DESIGN 2015, 15, 2005–2016

New Advances in the One-Dimensional Coordination Polymer Copper(II) Alkanoates Series: Monotropic Polymorphism and Mesomorphism

Miguel Ramos Riesco, Francisco J. Martínez-Casado, José A. Rodríguez Cheda, M. Isabel Redondo Yélamos, Iván da Silva, Tomás S. Plivelic, Sol López-Andrés, and Paolo Ferloni.

Artículo 4 (SIN PUBLICAR) (Preparado para ser enviado a una revista de la RSC o ACS)

Metal alkanoates as nanoreactors: Copper(II) alkanoate polymorphs as selective template nanomatrices of CuO, Cu(OH)₂ and Cu nanoparticles

Miguel Ramos Riesco, Francisco Javier Martínez Casado, José Antonio Rodríguez Cheda, María Isabel Redondo Yélamos, Esteban Urones Garrote, and Sol López de Andrés.

3.2 Sales de litio

El interés en el estudio de los alcanosatos de litio surgió en estas investigaciones con la intención de rebajar la temperatura de la aparición de las mesofases iónicas hasta temperatura ambiente, basándose en la regla establecida por Mirnaya¹⁹ para mesofases liotropicas en sistemas binarios, en la que se dice que cuanto mayor sea la diferencia de tamaño entre los iones, más baja será la temperatura de aparición de la mesofase, por aumentar la anisotropía eléctrica de los carboxilatos, que, de acuerdo con Binnemans,²⁰ es la causa de la mesogenicidad de las sales orgánicas. En este sentido, el catión Li⁺ es uno de los más pequeños [$r(\text{Li}^+) = 0.590 \text{ \AA}$].²¹ Se han elegido como cationes de gran tamaño, entre otros, el Rb⁺ [$r(\text{Rb}^+) = 1.92 \text{ \AA}$], el Tl⁺ [$r(\text{Tl}^+) = 1.50 \text{ \AA}$] o el Pb²⁺ [$r(\text{Pb}^{2+}) = 1.19 \text{ \AA}$].²¹ En el Capítulo 4 se presentan los trabajos llevados a cabo en la resolución de sistemas binarios en los que intervienen estos iones.

Son muchas las aplicaciones que pueden tener los alcanosatos de litio, de las que se pueden destacar: su uso como lubricantes;²² como fármacos con finalidad terapéutica;²³ en preparación de materiales precursores en baterías²⁴ y nanopartículas ferromagnéticas.²⁵

Alcanoatos de litio. Acetato de litio. Polimorfos e Hidratos.

Existe una bibliografía extensa sobre su comportamiento térmico, en la que se pueden destacar los trabajos de Ferloni *et al.*,²⁶ Ellis *et al.*,²⁷ más recientemente el trabajo de Bui y Klerk,²⁸ y solo los miembros pares medidos por Gallot y Skoulios,²⁹ además de las publicaciones de nuestro grupo de investigación.³⁰⁻³² y de la Tesis doctoral de uno los miembros de nuestro Grupo de Investigación.¹

En la figura 3.2.1 se comparan las temperaturas de transición de fase de estos alcanoatos.^{26,28,29c)} La gráfica de la derecha es un detalle para los alcanoatos de $1 \leq nC \leq 6$, donde aparecen todos los miembros estudiados en esta memoria. En ellas se observa una buena concordancia entre los datos experimentales, aunque si bien existen pequeñas diferencias. En este trabajo se han encontrado dos polimorfos para el LiC2, que funden a temperaturas muy próximas, uno de ellos monotrópico; por lo que, en ambas gráficas aparecen superpuestos cuatro puntos para este miembro, dos correspondientes a los

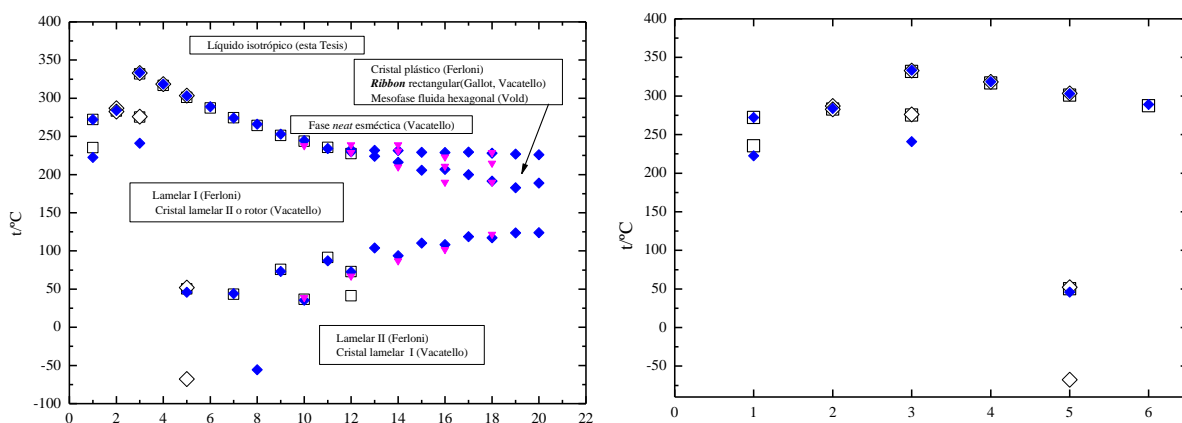


Figura 3.2.1. Representación de las temperaturas de transición de los alcanoatos de litio: □, referencia 26; ◆, referencia 28; ▼, referencia 29 c); ◇, esta Tesis. Para más detalle ver texto.

polimorfos, y los otros dos de las otras referencias indicadas. Otra diferencia se observa para $nC = 3$: en la transición de fusión hay concordancia entre todos los datos, pero difieren en los de la transición sólido-sólido publicada por Bui y Klerk,²⁸ siendo éste más bajo, pero coincidiendo los de Ferloni²⁶ y esta Tesis. Además, para el LiC5, nuestro grupo de investigación encontró por DSC una transición de fase,³¹ no reseñada anteriormente, a 205.5 K (-67.7 °C), avalada por las estructuras cristalinas resueltas por debajo y por encima de esta temperatura.

La naturaleza de las fases y el aspecto estructural han sido estudiados por Gallot *et al.*, así como por Busico *et al.*,³³ aun cuando este grupo solamente ha estudiado el

miembro LiC16 de la serie. El palmitato de litio (LiC16), ha sido estudiado también individualmente por Vold *et al.*³⁴ En nuestro conocimiento, es la estructura del LiC3³¹ la primera de esta serie de alcanos de litio que se resuelve por SC-XRD, que se presenta en uno de los trabajos incluidos en este apartado. Además de la estructura del propanoato de litio,³¹ se han resuelto en esta Tesis las estructuras del acetato (dos polimorfos del anhidro y cuatro hidratos, $4\text{LiC}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; $7\text{LiC}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $4\text{LiC}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{LiC}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),³⁰ y los butanoato³² y pentanoato³¹ de litio. La resolución de éstas, incluidas las de las sales mixtas, y todas las investigaciones sobre el acetato de litio, son parte original de esta Tesis, aunque hayan sido publicadas junto con las medidas térmicas de los alcanos puros y/o las resoluciones de los diagramas binarios por DSC.^{1,30-32} (Ver Capítulo 4)

Tan solo se han estudiado cuatro sales de esta serie, por lo que no ha sido objeto de esta Tesis profundizar en el estudio de la naturaleza de las distintas fases que aparecen en su diagrama de fases (ver Figura 3.2.1). En esta figura se especifican las fases que han sido asignadas por los diferentes autores citados, donde pueden observarse las discrepancias que existen entre ellos. Por ejemplo, aunque tan solo en LiC16, Vold *et al.* y Busico *et al.*, difieren en algunos aspectos entre ellos y con otros autores. Por ejemplo, lo que para Ferloni es una fase de cristal plástico, para Busico y Gallot es una fase *ribbon*, Vold la describe como una mesofase viscosa, birrefringente y fluida, en la que las cadenas se empaquetan hexagonalmente. Es decir, de acuerdo con nuestros criterios, esta mesofase podría ser *condis*, rotor e incluso columnar discótica muy viscosa. En este sentido, Busico encontró una fase rotor en el 16-hidroxihexadecanoato de litio,³⁵ derivado del LiC16. Esto es consistente con la idea, ya apuntada en la introducción, de que la presencia de grupos sustituyentes al final de la cadena debilita el empaquetamiento lateral de las cadenas, favoreciendo su fusión hasta temperaturas ambientales.³⁶ Es de notar que, en el LiC16, Busico describe que la fusión desde la fase *ribbon* no tiene lugar a un fundido isotrópico, sino que ocurre a una fase esméctica del tipo de los bromuros de alquilamonio.

En cuanto a la fase sólida intermedia, los autores se refieren a ella, mayoritariamente, como fase lamelar cristalina; no obstante, Vacatello *et al.* la denominan fase rotor (solo en el LiC16). Por otra parte, en esta Tesis, aunque se han estudiado solamente cuatro miembros cortos de esta serie, se han encontrado evidencias de que esta fase intermedia es rotor, concretamente en el LiC5, y en las sales mixtas del

F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, M. V. García Pérez, M. I. Redondo, S. López-Andrés, and J. A. Rodríguez Cheda.

Artículo 7. CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2011**, *11*, 759-767

Lithium and Lead(II) Butyrates Binary System. Pure Compounds and an Intermediate Salt: From 2D to 3D Coordination Polymers

F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, I. da Silva, M. I. Redondo Yélamos, A. Labrador and J. A. Rodríguez Cheda.

3.3 Otros alcanoatos metálicos

A lo largo de todo el periodo de realización de esta Tesis doctoral se han perseguido diferentes objetivos científicos, como por ejemplo, el estudio estructural, o las propiedades químico-físicas de las distintas fases, en un intento de resolver lo que se encontraba pendiente en la literatura de las familias de compuestos aquí estudiadas; todo esto sin olvidar otros aspectos como las aplicaciones tecnológicas de estos materiales. Los alcanoatos metálicos estudiados son importantes por su carácter de MOFs y mesogenicidad; por este motivo, se han realizado exploraciones en sales con otros cationes, e incluso con diferentes ligandos, siguiendo las ideas apuntadas por Duruz *et al.*³⁷, ya descritas en la introducción de esta Tesis. Así, en este apartado se incluyen las investigaciones llevadas a cabo con sales de plomo y de manganeso.

3.3.1 Sales de plomo

La serie de los alcanoatos de plomo(II) fue estudiada con anterioridad y supuso una parte importante de las Tesis doctorales defendidas por los Drs. Sánchez Arenas³ y Martínez Casado,¹ los años 1994 y 2007, respectivamente. En ellas se estudiaron el comportamiento térmico y espectroscópico,³ se caracterizaron la fase intermedia sólida como fase rotor¹ y de la fase fluida, previa a una segunda fusión, como esméctico A (fase *neat*).^{1,3} También se estudiaron los estados vítreos correspondientes a estas mesofases.¹ No obstante, de su estudio estructural tan solo estaba resuelta la estructura del heptanoato de plomo (II).³⁸ En esta memoria, se pudo disponer, por tanto, de muestras de miembros de esta serie, perfectamente caracterizadas y de gran pureza, para su estudio estructural por P-XRD y/o SC-XRD, análisis de PDF, MO; y de propiedades ópticas. Estos mismos compuestos puros sirvieron, también, para obtener y estudiar

sales mixtas o complejos, a través de sus diagramas de fase binarios (Ver Capítulo 4). Se han resuelto las estructuras del $\text{Pb}(\text{C4})_2$ ³² (por Difracción de Rayos X en Polvo de Alta Resolución HRP-XRD o HRPD, a partir de ahora), encontrándose un complejo 2D lamelar, y de dos complejos del $\text{Pb}(\text{C4})_2$ con piridina³⁹: $[\text{Pb}_2(\text{but})_4(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ y $[\text{Pb}_2(\text{but})_4(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})]_n$, donde *but* = butirato; 4,4'-*bipy* = 4,4'-bipiridina, y *bpe* = 1,2-bis(4-piridil)eteno, en los que se han obtenido estructuras de polímeros de coordinación 3D por SC-XRD, a partir del complejo bidimensional anterior. Los complejos obtenidos resultaron presentar propiedades foto-físicas, que también han sido estudiadas.³⁹

Así mismo, se han resuelto las estructuras del $\text{Pb}(\text{C3})_2$, por SC-XRD; $\text{Pb}(\text{C5})_2$ y $\text{Pb}(\text{C6})_2$,⁴⁰ por HRP-XRD; y, aunque ya resuelta anteriormente por Lacouture,³⁸ la del $\text{Pb}(\text{C7})_2$,⁴⁰ por SC-XRD. Además, en estos cuatro miembros de la serie, se encontró y estudió su comportamiento de fosforescencia y fotoluminiscencia en su estado cristalino a temperatura ambiente y de sus estados vítreos: normal (o amorfo), en los miembros de $n\text{C} = 3$, y 5; estado vítreo rotor, en los $n\text{C} = 5$ y 7; y el de estado vítreo de CLI en el $n\text{C} = 6$. El estudio térmico y cinético de estos estados vítreos había sido ya objeto de estudio en la segunda tesis¹ antes citada. Es importante resaltar que la técnica de análisis PDF,⁴⁰ utilizada en estos estudios estructurales, ha resultado ser de gran ayuda.

Artículo 7 CRYSTAL GROWTH & DESIGN 2011, 11, 759-767

Lithium and Lead(II) Butyrates Binary System. Pure Compounds and an Intermediate Salt: From 2D to 3D Coordination Polymers

F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, I. da Silva, M. I. Redondo Yélamos, A. Labrador and J. A. Rodríguez Cheda.

Artículo 8. CrystEngComm, 2012, 14 (8), 2660-2668

Luminescent lead(II) complexes: new three-dimensional mixed ligand MOFs

Francisco Javier Martínez Casado, Laura Cañadillas-Delgado, Fabio Cucinotta, Andrés Guerrero-Martínez, Miguel Ramos Riesco, Leonardo Marchese and José Antonio Rodríguez Cheda.

Artículo 9. J. Mater. Chem. C **2014**, 2, 9489–9496.

Short lead(II) soaps: from weakly fluorescent crystals to strongly phosphorescent and structurally varied vitreous phases. A thermal, structural and spectroscopic study

Francisco J. Martínez-Casado, Miguel Ramos-Riesco, José A. Rodríguez-Cheda, Fabio Cucinotta, Alejandro Fernández-Martínez, Leoncio Garrido, Emilio Matesanz and Leonardo Marchese.

3.3.2 Sales de manganeso

El manganeso(II) como ion aislado es paramagnético (5/2 MB), al igual que el cobre(II) (1MB). En el intento de encontrar nuevas estrategias para el diseño de nuevos materiales organometálicos magnéticos, se han sintetizado y caracterizado, por primera vez, dos compuestos con base del butirato de manganeso(II). Ambos compuestos han sido estudiados en profundidad por SC-XRD, difracción de neutrones en polvo (P-ND, a partir de ahora), TGA, DSC y FTIR. Las estructuras de ambos compuestos difieren de la típica estructura lamelar de la mayoría de los alcanatoatos metálicos. El primero de estos, hidroxí undecabutanoato de hexamanganeso(II) $[\text{Mn}_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_{11}\text{OH}]$, presenta una transición sólido-sólido (isoestructural) a baja temperatura, con un empaquetamiento corrugado en capas (polímero de coordinación 2D) y una celda unidad monoclinica (P21/n). En cambio, el otro compuesto, decabutanoato de pentamanganeso(II) *diaqua* $[\text{Mn}_5(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_{10} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$, muestra una red cúbica (Ia-3), que es un polímero de coordinación 3D. En las estructuras de ambos compuestos aparecen hasta tres tipos diferentes de carboxilatos puente (sencillos, dobles y triples). Estos puentes juegan un papel muy importante en el intercambio mecanocuántico (acoplamiento de espines, descrito ya por Heisenberg en 1928) entre electrones desapareados de átomos contiguos, es decir, en el ordenamiento antiferromagnético de estos compuestos.

Las medidas de susceptibilidad magnética (magnetometría SQUID) de ambos compuestos, desde 1,9 K hasta 300K (con un criostato Quantum Design), revelaron la existencia de una interacción antiferromagnética a lo largo de toda una red de acoplamiento por intercambio. Estos complejos polinucleares muestran que los alcanatoatos cortos de los metales de transición, y aún más, los complejos de éstos con

ligandos mixtos, podrían servir para la obtención de materiales con propiedades interesantes, como magnéticas, materiales porosos, etc.

Es destacable en el segundo complejo, el aumento de la susceptibilidad magnética por debajo de 7K. Este fenómeno puede ser atribuible a la presencia de momentos magnéticos no-compensados en diferentes iones manganeso(II). La búsqueda de un posible comportamiento ferrimagnético de largo alcance, en este segundo compuesto, fue llevada a cabo por P-ND entre 1,5 y 300 K; no obstante, ningún ordenamiento magnético fue observado en este intervalo de temperatura.

También se realizaron medidas DSC y TGA en ambos compuestos, siendo lo más destacable la aparición en el primer complejo de una transición sólido-sólido isoestructural (citada más arriba) muy poco energética, en el rango de temperatura entre 150 y 125 K, análoga a la observada en el pentanoato de litio, sustancia sin propiedades magnéticas.³¹

La publicación en la que se describen con detalle las estructuras y propiedades de estos compuesto de manganeso (II) es la que se cita a continuación:

Artículo 10. CRYSTAL GROWTH & DESIGN 2011, 11, 4080-4089

Manganese(II) Butyrate-Based MOFs: Structures, Thermal and Magnetic Properties

F. J. Martínez Casado, O. Fabelo, J. A. Rodríguez-Velamazán,| M. Ramos Riesco, J. A. Rodríguez Cheda, . Labrador, C. Rodríguez-Blanco, J. Campo, V. Sánchez-Alarcos, and H. Müller.

3.3.3 Sales de talio

El estudio químico-físico de los alcanatoatos de talio(I), junto con el de los sistemas binarios de éstos con sus correspondientes ácidos alcanóicos, ha sido el tema único de la Tesis doctoral defendida por el Dr. López de la Fuente² en el año 1990. Las conclusiones más importantes de esta Tesis se recogen en dos publicaciones, el estudio por espectroscopía FTIR⁴¹ en función de la temperatura para todos los miembros de la serie, y en la segunda, el estudio termodinámico por calorimetría adiabática y DSC.⁴² Con ambos estudios se ha podido demostrar la existencia de una mesofase sólida *condis*, en las sales puras. El proceso de fusión escalonada de esta serie es muy

complejo, porque presenta polimorfismo y polimesomorfismo; este último consiste en la aparición de una fase *condis* de forma no cooperativa (aparece un hombro en la capacidad calorífica de red, en un rango considerable de temperatura), a través de una transición de fase de primer orden a *crystal líquido esméctico*, que pasa a líquido isotrópico a la temperatura del *clearing*.⁴² En cambio, en los alcanatoatos de plomo(II),^{43,44} la mesofase *condis* no existe, apareciendo en su lugar una transición de cristal a mesofase sólida *rotor*, previa a la transición de fusión a cristal líquido *esméctico*. En la serie de los alcanatoatos de cobre(II), como ya se ha visto,⁴⁵ este proceso de fusión escalonada es muy simple, pasando de cristal a *crystal líquido columnar discótico*, sin alcanzar la segunda fusión, ya que descompone (*pirolisis* en atmósfera inerte).

En esta memoria, al resolver los sistemas binarios (ver Capítulo 4) con sales puras de estructuras no conocidas, siempre se ha intentado resolverlas por Rayos X. En el caso de las sales de talio(I) (miembros TIC3, TIC4, TIC5 y TIC12) tan solo fue posible resolver por monocristal la del TIC3, aún cuando se han intentado resolver “sin éxito” todas las demás, lo cual no es de extrañar ya que los compuestos de esta serie cristalizan en escamas extremadamente finas, que se destruyen fácilmente al tratarlos con rayos X. La descripción de esta estructura (en nuestro conocimiento, la única de la que se conocen los parámetros de red,), así como el proceso de resolución a partir de un monocristal muy pequeño, aparece al principio de la publicación que se reseña a continuación. La publicación completa se encuentra en el Anexo I.

Artículo 11. J. Phys. Chem. B **2010**, *114*, 10075–10085

Thermal and Structural Study of the Crystal Phases and Mesophases in the Lithium and Thallium(I) Propanoates and Pentanoates Binary Systems: Formation of Mixed Salts and Stabilization of the Ionic Liquid Crystal Phase

F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, I. da Silva, A. Labrador, M. I. Redondo, M. V. García Pérez, S. López-Andrés, and J. A. Rodríguez Cheda.

REFERENCIAS

- (1) F. J. Martínez Casado; Tesis Doctoral: *Alcanoatos de cadena corta puros y mezclas binarias. Estudio termodinámico y estructural de fases cristalina, vítrea y de cristal líquido iónico*. **2007**. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. Madrid.
- (2) F. L. López de la Fuente; Tesis Doctoral: *Propiedades termofísicas y transiciones de fase en n-alcanoatos de talio(I)*. **1990**. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. Madrid.
- (3) A Sánchez Arenas; Tesis Doctoral: *Propiedades químico-físicas de algunos carboxilatos de cationes metálicos*. **1994**. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. Madrid.
- (4) Corkery, R.W. *Phys . Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1534-1546. *A variation on Luzzati's soap phases. Room temperature thermotropic liquid crystals*.
- (5) Lacouture, F.; Peultier, J.; François, M.; Steinmetz, J. *Acta Crystallogr C* **2000**, 56, 556–557. *Anhydrous polymeric zinc(II) octanoate*.
- (6) Taylor, R. A.; Ellis, H. A. *Acta Crystallographica E* **2008**, 64, m895. *Anhydrous polymeric zinc(II) pentanoate*.
- (7) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Redondo, M. I.; Sánchez Arenas, A.; Cheda, J. A. *R. J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, 108, 399–413. *The role of calorimetry in the structural study of mesophases and their glass states*.
- (8) Lomer, T.R.; Perera; K. *Acta Crystallogr. B* **1974**, 30, 2912-2913. *Anhydrous Copper(II) Decanoate*.
- (9) Ramos Riesco, M.; Martínez Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; Guerrero-Martínez, A.; Urones Garrote, E.; López-Andrés, S. (En preparación). *Metal alkanoates as nanoreactors: Copper(II) alkanoate polymorphs as selective template nanomatrices of CuO, Cu(OH)₂ and Cu nanoparticles*.
- (10) Figgis, B. N.; Martin, R.L. *J. Chem.Soc.* **1956**, 3837-3846. *Magnetic Studies with Copper(II) salts. Part I. Anomalous Paramagnetism and δ -Bonding in Anhydrous and Hydrated Copper(II) Acetates*.
- (11) Martin, R.L.; Waterman, H. *J. Chem.Soc.* **1957**, 2545-2551. *Magnetic Studies with Copper(II) salts. Part II. Anomalous Paramagnetism and δ -Bonding in Anhydrous and Hydrated Copper(II) n-Alkanoates*.
- (12) Kato, M.; Jonassen, H. B.; Fanning, J.C, *Chem. Reviews* **1964**, 64, 99-128. *Copper(II) Complexes with Subnormal Magnetic Moments*.
- (13) Campbell, G.C.; Haw, J.F. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3706-3709. *Determination of magnetic and structural properties in solids containing antiferromagnetically coupled metal centers using NMR methods. Magneto-structural correlations in anhydrous copper(II) n-butyrate*.
- (14) Valko, M.; Mazur, M.; Morris, H.; Klement, R.; Williams, .C.J.; Melnik, M. *J. Coord. Chem.* **2000**, 52,129-138. *Effect of coordinated base on magnetic behavior of copper(II) carboxylates with fatty acid chains (an ESR study)*.
- (15) Giroud-Godquin, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1485-1499. *My 20 years of research in the chemistry of metal containing liquid crystals*.
- (16) Donnio; B. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci* .**2002**, 7, 371-394. *Lyotropic metallomesogens*.
- (17) Polishchuk, A. P.; Timofeeva, T. V. *Russian Chemical Reviews* **1993**, 62, 291-321. *Metal-containing liquid-crystal phases*.

- (18) Mrozinski, J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2534–2548. *New trends of molecular magnetism*.
- (19) Mirnaya T. A.; Volkov, S. V. *Ionic Liquid Crystals as Universal Matrices (Solvents). Main Criteria for Ionic Mesogenicity*. En *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. R. D. Rogers et al., Eds.; NATO Science Series; Kluwer Academic Publ: **2003**. pp. 439–456.
- (20) Binnemans, K. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4148–4204. *Ionic Liquid Crystals*.
- (21) Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751–767. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*.
- (22) *Metallic Soaps*. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Nora, A.; Koenen, G., eds; **2010**, cap. 5.3. Publicado online. DOI: 10.1002/14356007.
- (23) Weiner, M. L. *Overview of Lithium Toxicology*, en *Lithium in Biology and Medicine*; Schrauzer, G. N.; Klippel, K. F., Eds.; VCH Verlag: Weinheim, **1991**; pp 83–99.
- (24) Ningthoujam, R. S.; Umare, S. S.; Sharma, S. J.; Shukla, R.; Kurian, S.; Vatsa, R. K.; Tyagi, A. K.; Tewari, R.; Dey, G. K.; Gajbhiye, N. S. *Hyperfine Interact.* **2008**, 184 (1–3), 227–233.
- (25) Jayakumar, O. D.; Sudakar, C.; Gopalakrishnan, I. K. *J. Cryst. Growth* **2008**, 310, 3251–3255. *Surfactant-assisted synthesis of Zn_{0.95}Co_{0.05}O and Zn_{0.85}Co_{0.05}Li_{0.10}O nanoparticles showing room temperature ferromagnetism*
- (26) Ferloni, P.; Westrum, E. F. *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64 (1), 73–78. (Y todas las referencias de estos autores que se citan en este trabajo). *Thermodynamic properties of lithium n-alkanoates*.
- (27) White, N. A. S.; Ellis, H. A.; Nelson, P. N.; Maragh, P. T. *J. Chem. Thermodynamics* **2011**, 43, 584–590. (Y todas las referencias de estos autores que se citan en este trabajo). *Thermal and odd–even behaviour in a homologous series of lithium n-alkanoates*.
- (28) Bui, H. L., de Klerk J. A. *Chem. Eng. Data* **2013**, 58, 1039–1049. *Lithium C1–C12 n-Alkanoates: Thermal Behavior from –30 °C to 600 °C*.
- (29) a) Gallot, B.; Skoulios, A. *Compt. Rend.* **1961**, 252, 142–144. b) Gallot, B.; Skoulios, A. *Compt. Rend.* **1965**, 260, 3033–3036. c) Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid-Z. Z. Polym.* **1966**, 209, 164–169. d) Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid-Z. Z. Polym.* **1966**, 210, 143–149. e) Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid-Z. Z. Polym.* **1966**, 213, 148–150. *Publicaciones sobre alcanos de litio (miembros pares)*.
- (30) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Redondo, M. I.; Choquesillo-Lazarte, D.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *Cryst Growth Des.* **2011**, 11, 1021–32. *Anhydrous Lithium Acetate Polymorphs and Its Hydrates: Three-Dimensional Coordination Polymers*.
- (31) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113(39), 12896–12902. *Structural and thermodynamic study on short metal alkanoates: lithium propanoate and pentanoate*.
- (32) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Da Silva I.; Redondo, M. I.; Labrador, A.; Cheda, J. A. R. *Cryst Growth Des.* **2011**, 11(3), 759–67. *Lithium and lead(II) butyrates binary system. Pure compounds and an intermediate salt: from 2D to 3D coordination polymers*.
- (33) Busico, V.; Ferraro, A.; Vacatello, M. **1984** *J. Phys. Chem.* 88, 4055–4058. *Polymorphism and Liquid Crystalline Behavior of Lithium-n-Hexadecanoate*.
- (34) Vold, M. J.; Funakoshi, H.; Vold, R. D. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 1753–1761. *The polymorphism of lithium palmitate*.
- (35) Busico, V.; Ferraro, A.; Vacatello, M. **1986** *J. Phys. Chem.* 84, 471–475. *A study of the “rotator” phase of 16-hydroxy-lithium-hexadecanoate*.

- (36) Corkery, R.W. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 288-302. *Metal organic framework (MOF) liquid crystals. 1D, 2D and 3D ionic coordination polymer structures in the thermotropic mesophases of metal soaps, including alkaline earth, transition metal and lanthanide soaps.*
- (37) Duruz, J.J.; Michels, H. J.; Ubelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1971**, *322*, 281-289. *Molten Fatty Acid Salts as Model Ionic Liquids. I. Thermodynamic and Transport Parameters of Some Organic Sodium Salts.*
- (38) Lacouture, F.; Francois, M.; Didierjean, C.; Rivera, J. P.; Rocca, E.; Steinmetza, J. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *57*, 530- 531. *Anhydrous lead(II) heptanoate.*
- (39) Martínez Casado, F. J.; Cañadillas-Delgado, L.; Cucinotta, F.; Guerrero-Martínez, A.; Ramos Riesco, M.; Marchese, L.; Rodríguez Cheda, J. A. *Crystengcom* **2012**, *14*, 2660–68. *Luminescent lead(II) complexes: new three-dimensional mixed ligand MOFs.*
- (40) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R.; Cucinotta, F.; Fernández-Martínez, M.; Matesanz, E.; Marchese, L. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9489–9496. *Short lead(II) soaps: from weakly fluorescent crystals to strongly phosphorescent and structurally varied vitreous phases. A thermal, structural and spectroscopic study.*
- (41) García, M. V.; Redondo, M. I.; López de la Fuente, F. L.; Cheda, J. A. R.; Westrum Jr, E. F.; Fernández-Martín, F. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 338-344. *Temperature Dependence of the Vibrational Spectra of Thallium(I) Alkanoates.*
- (42) Cheda, J. A. R.; Redondo, M. I.; García, M. V.; López-de-la-Fuente, F. L.; Fernández-Martín, F.; Westrum Jr, E. F. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*(8), 3590-3598. *A thermophysical study of the melting process in alkyl chain metal n-alkanoates: The thallium (I) series.*
- (43) Martínez Casado, F. J.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Cheda, J. A. R.; Sánchez Arenas, A.; López de Andrés, S.; García-Barriocanal, J.; Rivera, A.; León, C.; Santamaría, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(18), 6826-6831. *Intermediate Rotator Phase in Lead(II) Alkanoates.*
- (44) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Redondo, M. I.; Sánchez Arenas, A.; Cheda, J. A. R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *108*, 399-413. *The role of calorimetry in the structural study of mesophases and their glass states.*
- (45) Ramos Riesco, M.; Martínez-Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; da Silva, I.; Plivelic, T. S.; López de Andrés, S.; Ferloni, P. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2005–2016. *New Advances in the One-Dimensional Coordination Polymer Copper(II) Alkanoates Series: Monotropic Polymorphism and Mesomorphism.*

Capítulo 4.

Sistemas binarios. Resultados y Discusión

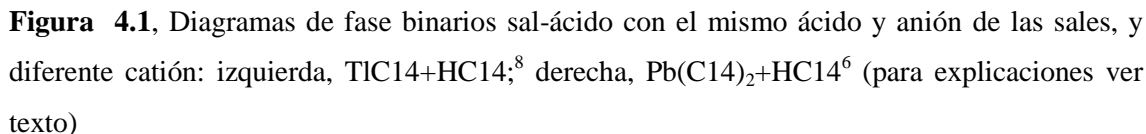
Introducción

Como se mencionó en el Apartado 2.3, la composición en el diagrama de fases es la nueva variable introducida para mejorar las propiedades de las sales orgánicas. Esta línea de investigación es paralela a la del estudio de las sales puras, y siempre aparecen aspectos nuevos que las relacionan entre sí. En el Capítulo 3 ya se indicó cómo cambiando el tamaño y/o forma, y/o carga de los iones, se podía mejorar las propiedades químico-físicas de los alcanosatos metálicos o conseguir otras que los hagan más interesantes, en campos como el sanitario, o el tecnológico.^{1,2} Efectos análogos se pueden conseguir a través de los diagramas de fase, tal como se pondrá de manifiesto en cada uno de los sistemas que se muestran en este Capítulo. Los sistemas estudiados se han dividido en dos apartados: *sistemas binarios sal-ácido*, resueltos en su totalidad en esta tesis doctoral, y *sistemas sal-sal*, con formación de sales mixtas de estequiometría 1:2, de los que la parte original llevada a cabo aquí es tan solo la resolución de la estructura cristalina de sus sales mixtas. La resolución del diagrama de fases de estos sistemas se publicó conjuntamente con las estructuras cristalinas,^{3,4} aunque formó parte de la Memoria de Tesis Doctoral defendida por el Dr Martínez Casado.⁵

En todos los sistemas binarios se eligen componentes de la misma longitud de cadena alquílica (en el ácido y la sal en los sistemas sal/ácido, y el mismo anión y diferente catión en los sal/sal). La razón de esta elección está en que es la única forma de conseguir que el número de componentes sea 2, y no 4, cuya resolución sería muchísimo más compleja.

4.1 Sistemas Sal – Ácido. Diagramas de fase.

En este primer grupo se estudiaron dos sistemas, en los que, la longitud de las cadenas alquílicas es la misma en cada uno de ellos, y los cationes de la sal correspondiente se eligieron de carga doble en uno respecto al otro, con el fin de encontrar diferencias de comportamiento dependientes de su carga. En la figura 4.1 se muestran los diagramas de fases de dos sistemas con la misma cadena alquílica, sistema con ácido tetradecanoico y tetradecanoatos de talio(I) y plomo(II). La diferencia de comportamiento es obvia: formación de un complejo molecular entre el ácido y su sal monovalente, con formación de peritético en el primero (Figura 4.1, izquierda), mientras que el segundo muestra un comportamiento análogo al de los sistemas



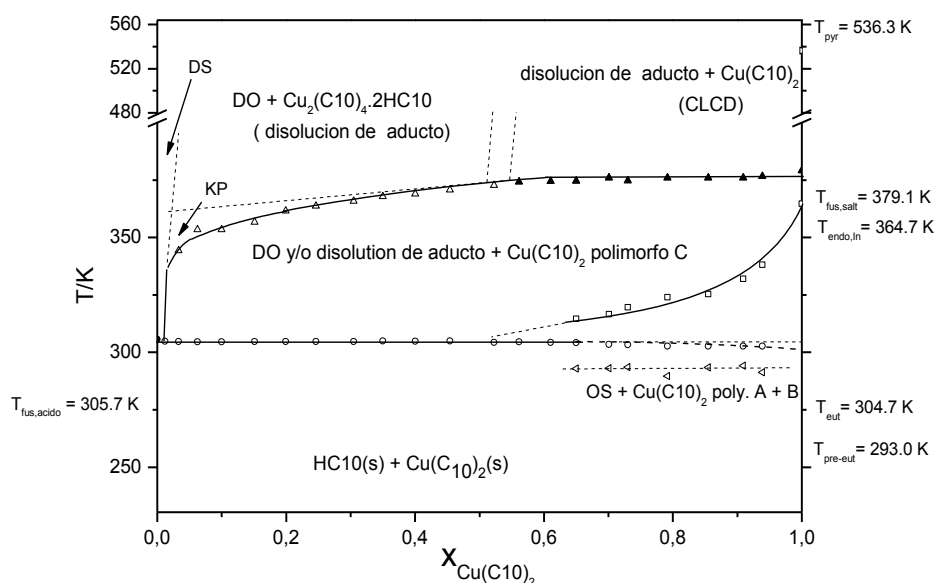


Figura 4.2. Diagrama de fases, t-x, para el sistema $\text{Cu}(\text{C10})_2\text{-HC10}$ ⁹

Otro interés de este sistema ha sido el haber podido demostrar por análisis de PDF la presencia de aductos sal-ácido tan solo en disolución, en la región homogénea en fase líquida por encima de las temperaturas de Krafft, mostrando así la naturaleza de la asociación molecular que explica el aumento considerable en la solubilidad de la sal en el ácido que se produce en esta zona, típica de la curva de temperatura de Krafft.

El siguiente artículo recoge lo resumido en este apartado:

Artículo 12. CRYSTAL GROWTH & DESIGN 2015, 15, 497–509

Study of the Polymorphism in Copper(II) Decanoate through Its Phase Diagram with Decanoic Acid, and Texture of the Columnar Thermotropic Liquid Crystal Developable Domains in This and Similar Systems

M. Ramos Riesco, F. J. Martínez-Casado, J. A. Rodríguez Cheda, M. I. Redondo Yélamos, A. Fernández-Martínez, and S. López-Andrés.

4.1.2. Sistema de dodecanoato de talio(I)-ácido dodecanoico.

En cambio, en este sistema, de sal ión metálico monovalente - ácido orgánico, el grupo ya tenía gran experiencia en otros sistemas de la misma familia de alcanos de talio(I) - ácido alcanico,¹⁰ considerando de gran interés el estudio de un nuevo sistema, dodecanoato de talio(I)-ácido dodecanoico, en el que eligiendo una cadena alquílica de

doce carbonos, para ver la influencia de ésta en el punto peritético del compuesto intermedio (jabón ácido) de estequiometría 1:1,¹¹ o en la aparición de la fase de cristal líquido liotrópico a altas concentraciones de ácido. En la figura 4.3 se muestra este diagrama de fases. La estabilidad térmica de la mesofase liotrópica aumenta, así como la temperatura peritética.¹¹ La fusión peritética de los jabones ácidos es debida a la gran diferencia de las temperaturas de fusión entre el ácido orgánico y las fusiones a altas temperaturas de la sal, debido al carácter iónico bastante fuerte que poseen las sales de talio (I).

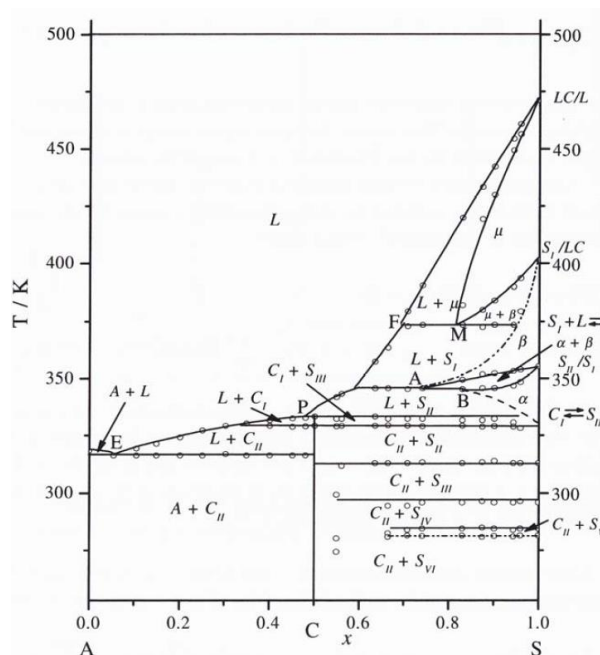


Figura 4.3. Diagrama de fases, t-x, para el sistema TIC12-HC12, mostrando la fusión peritética del jabón ácido de estequiometría 1:1, y la zona homogénea de estabilización de cristal líquido liotrópico.¹¹

Un comportamiento análogo al de las sales del ion talio(I) es conocido desde los años 30 del siglo pasado, pero en sistemas alcanoatos de potasio¹² ó sodio¹³, con la aparición de los *jabones ácidos*, asociaciones moleculares por enlaces de hidrógeno ente el grupo carboxílico del ácido y el carboxilato de la sal (jabón). En la figura 4.4 se muestran los diagramas de fase para dos sales del ion sodio.

Lo característico de estos diagramas de fases alcalinos, a diferencia de los de talio(I), está en la formación de varias asociaciones moleculares de distinta estequiometría (ver Figura 4.4).

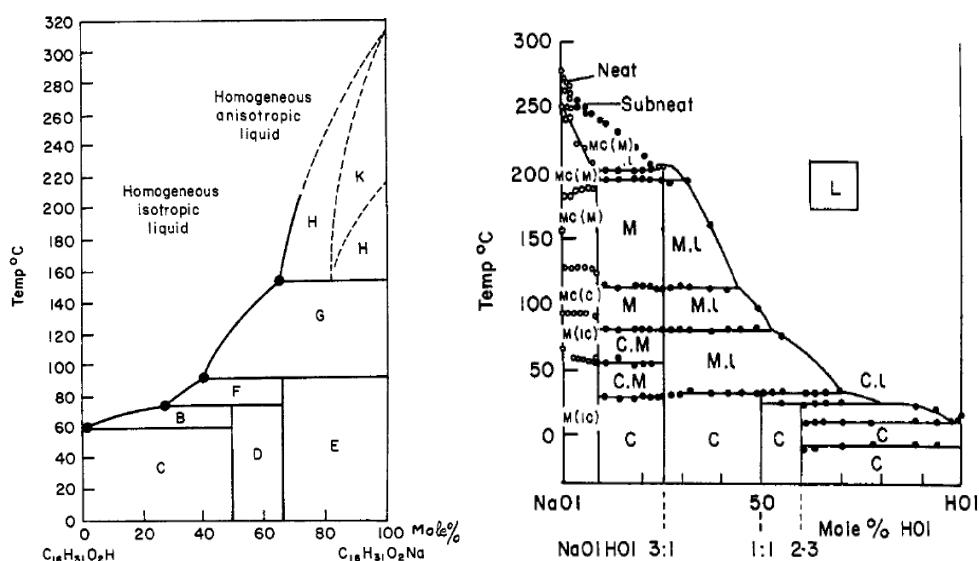


Figura 4.4 Diagramas de fase de dos jabones de sodio con sus ácidos, con formación de varios jabones ácidos de diferentes estequiometrías con fusión peritéctica: a) Sistema palmitato de sodio-ácido palmítico; b) Sistema oleato de sodio-ácido oleico.¹³

El siguiente artículo recoge lo resumido en este apartado:

Artículo 13. Libro RSEF. *La investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y Química*. 2006 Eds. J. M. Ortiz de Zárate Leira y M. Khayet Souhaimi. Real. Volumen único, pp 263-271. ISBN: 84-934739-3-9.

Marcos Fernández-García, F. Fernández-Martín, Marta Fernández-García, F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, y J. A. Rodríguez Cheda.

4.2 Otros Sistemas

Con el fin estudiar las diferencias que pueden existir en el comportamiento de diagramas de fases binarios combinando sales orgánicas con distintas mesofases (*condis* no cooperativa y cristal líquido en las sales de talio(I); rotor y cristal líquido en las de plomo(II), y sólo cristal líquido en las de cobre(II)), se aborda este apartado, además de las intenciones de mejorar sus propiedades, expuesto en esta Tesis desde la introducción.

4.2.1 Sistemas. $[\text{LiC}_3+\text{TlC}_3]$,³ $[\text{LiC}_4+\text{TlC}_4]$ ⁴ y $[\text{LiC}_5+\text{TlC}_5]$ ³

Estos tres sistemas, parecidos entre sí, fueron resueltos para encontrar una posible regla de correlación para la familia de diagramas de fase binarios $[\text{LiC}_n+\text{TlC}_n]$. Se encontró una sal mixta, estequiometría 2:1, $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_3)_3$, en el sistema $[\text{LiC}_3+\text{TlC}_3]$, con una fusión incongruente (reacción peritética) y una transición de sólido-sólido en esta sal mixta. Por otro lado, ninguno de los dos compuestos puros era termotrópico, y tampoco formaron entre ellos fase liotrópica de cristal líquido iónico.

En el caso del sistema $[\text{LiC}_4+\text{TlC}_4]$, aparece una fase liotrópica de ILC, siendo ambos componentes puros no mesógenos, posteriormente a la reacción eutéctica, alcanzando un rango máximo de composición entre $x(\text{LiC}_4) = 0,10$ y $0,29$, y entre las temperaturas de $T = 394,1$ y $436,6$ K. El sistema también presenta una sal mixta, $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_4)_3$, con fusión incongruente y dos transiciones sólido-sólido. Otro hecho notable en este sistema es la transición metaestable detectada en el primer calentamiento en el rango de composición $x(\text{LiC}_4) = 0,000$ hasta $0,667$, debido a una posible existencia de un polimorfo metaestable o disolución sólida.

El TlC_5 es termotrópico desde $T = 453,1$ hasta $487,6$ K. Su “clearing” a $487,6$ K permanece constante como un invariante del sistema (caso poco frecuente) en todo el rango de composición, y se produce la reacción eutéctica a $378,9$ K. Esto significa que el rango de existencia del ILC pasa de 35 K en el TlC_5 puro, a 110 K en la mezcla eutéctica. Además de esto, una sal mixta de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_5)_3$, con la misma composición que la de los sistemas anteriores, presentando también un punto de fusión incongruente y una transición sólido-sólido.

En esta serie de sistemas binarios, se ha favorecido el rango de existencia de la mesofase tan solo variando la longitud de cadena de 3 a 5 átomos de carbono, tanto más cuanto más larga es la cadena. Al mismo tiempo, la mezcla de sales también mejora el hecho de que aparezca mesofase sin que los componentes sean mesógenos (ni LiC_4 ni TlC_4 son mesógenos), además de rebajar su aparición a temperaturas mucho más bajas. (p. e., $[\text{LiC}_5+\text{TlC}_5]$).

No se muestran aquí los respectivos diagramas de fase, y sí en cambio las estructuras por las razones apuntadas en la introducción de este apartado.

Por otro lado, en todos los casos se obtiene una sal mixta con la misma composición $[\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_3)_3, \text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_4)_3$ y $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_5)_3]$. La estructura cristalina de todas

ellas fue resuelta por DRX (en monocristal o en polvo), mostrando la misma estructura lamelar (o bicapa), estructura polimérica de coordinación 2D, con el mismo ordenamiento iónico, típico de los alcanosatos metálicos puros, de tal forma que puede predecirse una nueva familia de compuestos, $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{Cn})_3$, en la que además no existe impedimento estérico. Es más, la fase sólida a temperatura más alta de las tres sales mixtas pudiera ser mesofase rotor, análoga a la que presentan los alcanosatos de plomo (II) o de litio.^{14,15,16}

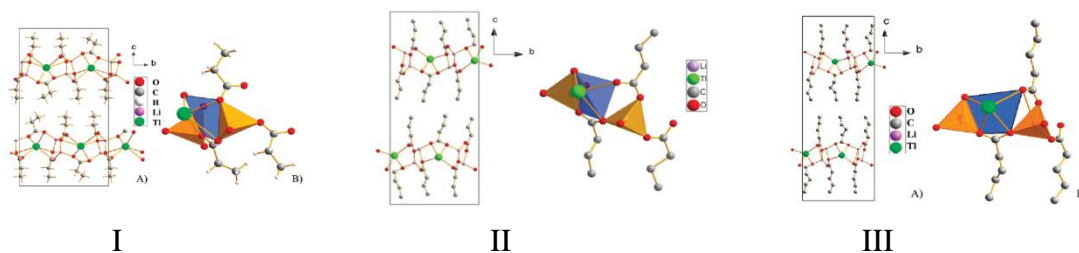


Figura 4.5. Estructura cristalina. Proyecciones en el plano bc de: **I**) A) $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_3)_3$; **II**) A) $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_4)_3$; y **III**) A) $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_5)_3$. Coordinación de los átomos de litio (tetraédrica) y talio (geometría piramidal, con el talio en posición apical) de estos compuestos, respectivamente: **I**) B); **II**) B); y **III**) B). Referencias 4 y 5.

El siguiente artículo recoge lo resumido en este apartado:

Artículo 14. RSC Advances 2011, 1, 147-155

Lithium-thallium(I) butyrates binary system: an intermediate salt and liquid crystal from non-mesogenic compounds

F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, I. da Silva, M. I. Redondo Yélamos, and J. A. Rodríguez Cheda

4.2.2. Sistema $[\text{LiC}_4+\text{Pb}(\text{C}_4)_2]$ ¹⁷

El diagrama de fase de este sistema es muy simple (ver referencia 17, publicación de esta Tesis): posee tan solo un eutéctico y un peritético debido a la formación de la sal mixta: $\text{LiPb}(\text{C}_4)_3$. No aparece en este caso fase de ILC, aun cuando sus sales puras son *potencialmente mesógenas*.

La estructura cristalina de la sal mixta $\text{LiPb}(\text{C}_4)_3$ fue resuelta por XRD, presentando un ordenamiento iónico 3D, muy inusual para alcanosatos metálicos no hidratados, tan sólo encontrada en alcanosatos de litio y alguna otra sal mixta.^{18,19} Es muy difícil obtener una estructura iónica 3D en este tipo de sales debido al impedimento estérico, que se minimiza cuando las cadenas alquílicas son cortas.

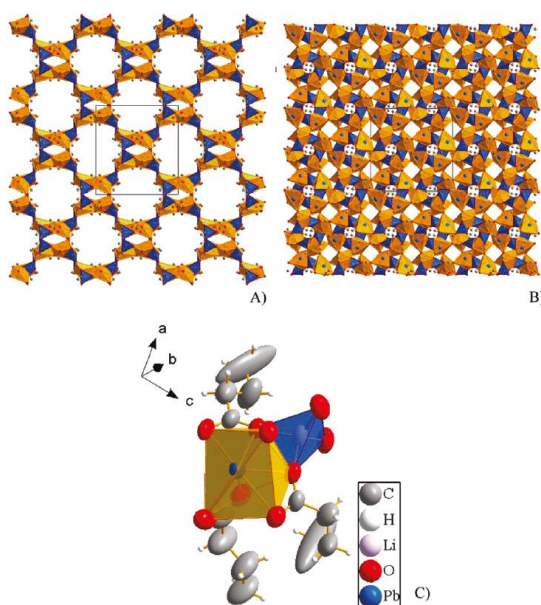


Figura 4.6 Estructura cristalina de la sal mixta $\text{LiPb}(\text{C}_4)_3$: A) y B), proyecciones a lo largo de los ejes b y c, respectivamente (los hidrógenos se han omitido por claridad); C) unidad asimétrica de esta sal a 100K, mostrando los elipsoides de probabilidad de todos los átomos, exceptuando la de los hidrógenos.¹⁷

Otro ejemplo de sistemas binario en el que se mejoran sus propiedades



Este sistema binario muestra la formación de dos sales intermedias $[\text{LiRb}(\text{C}_4)_2]$ y $[\text{Li}_2\text{Rb}(\text{C}_4)_3]$, dos eutécticos, y un peritético, y una fase homogénea de cristal líquido iónico (Figura 3). Aunque ninguno de estos alcanatoatos puros (LiC_4 y RbC_4) son mesógenos termotrópicos (no exhiben una fase de cristal líquido), sin embargo, en su diagrama de fases forman una fase extensa de cristal líquido iónico liotrópico, ILC, (tipo esméctico A o fase *neat*), que va desde $x(\text{LiC}_4) = 0,07$ hasta 0,57, y de $T = 535$ hasta 628 K. En este sentido, el punto de fusión de la RbC_4 disminuye aproximadamente 120 K en $x(\text{LiC}_4) = 0,251$ (la primera composición eutéctica).

Acerca de los dos complejos, el $\text{LiRb}(\text{C}_4)_2$ presenta una fusión incongruente y dos transiciones sólido a sólido, y el $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{C}_4)_3$, un punto de fusión congruente y una transición sólido-sólido.

* Esta publicación no está incluida en la lista de las publicaciones de esta Tesis (Método publicaciones)

REFERENCIAS

- (1) Mrozinski, J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2534–2548. *New trends of molecular magnetism*.
- (2) Mirnaya T. A.; Volkov, S. V. *Ionic Liquid Crystals as Universal Matrices (Solvents). Main Criteria for Ionic Mesogenicity*. En *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. R. D. Rogers et al., Eds.; NATO Science Series; Kluwer Academic Publ: **2003**. pp. 439–456.
- (3) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Da Silva, I.; Labrador, A.; Redondo, M. I.; García Pérez, M. V.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114(31), 10075–10085. *Thermal and structural study of the crystal phases and mesophases in the lithium and thallium(I) propanoates and pentanoates binary systems: formation of mixed salts and stabilization of the ionic liquid crystal phase*.
- (4) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Da Silva, I.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. *RCS Adv.* **2011**, 1(1), 147-155. *Lithium-thallium (I) butyrates binary system: an intermediate salt and liquid crystal from non-mesogenic compounds*.
- (5) F. J. Martínez Casado; Tesis Doctoral: *Alcanoatos de cadena corta puros y mezclas binarias. Estudio termodinámico y estructural de fases cristalina, vítrea y de cristal líquido iónico*. **2007**. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. Madrid.
- (6) Cheda, J.A.R.; Ortega, F.; Sanchez Arenas, A.; Cosio, A.; Fernandez-Garcia, M.; Fernandez-Martin, F.; Roux, M.V.; Turrión, C. *Pure & Appl. Chem.* **1992**, 64(1), 65-71. *Binary phase diagrams of lead(II) n-alkanoates and n-alkanoic acids*.
- (7) Roux, M. V.; Turrión, C.; Sánchez Arenas, A.; Cheda, J. A. R. *Langmuir* **1996**, 12(10), 2367-2370. *Lead(II) Di-n-tridecanoate + n-Tridecanoic Acid Phase Diagram: A Surfactant–Solvent-like Behavior*.
- (8) Cheda, J. A. R.; Fernández-García, M.; Ferloni, P.; Fernández-Martín, F. *J. Chem. Thermodyn.* **1991**, 23, 495-502. *{Thallium(I) n-tetradecanoate + n-tetradecanoic acid} phase diagram: formation of a molecular complex*.
- (9) Ramos Riesco, M.; Martínez-Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; Fernández-Martínez, A.; López de Andrés, S. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 497 - 509. *Study of the Polymorphism in Copper(II) Decanoate through Its Phase Diagram with Decanoic Acid, and Texture of the Columnar Thermotropic Liquid Crystal Developable Domains in This and Similar Systems*.
- (10) Cheda, J. A. R.; Redondo, M. I.; García, M. V.; López-de-la-Fuente, F. L.; Fernández-Martín, F.; Westrum Jr, E. F. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111(8), 3590-3598. *A thermophysical study of the melting process in alkyl chain metal n-alkanoates: The thallium (I) series*.
- (11) Fernández-García, Marcos; Fernández-Martín, F.; Fernández-García, Marta; Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R. *Termotropismo y liotropismo en sistemas binarios alcanoato de talio(I) y ácido alcanoico: n-dodecanoato + n-dodecanoico*. En *La Investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las R. S. E. de Física y Química* **2006**, V. 3, pp. 263-271. Ed. R. S. E. de Física. Madrid.
- (12) Brouwer, H. W.; Spier, H. L. *Proceedings of the Third ICTA DAVOS* **1971**, 3, 131-144. *Acid Soaps Formation in various Anhydrous Sodium Soaps*.
- (13) Mc Bain, J. W.; Stewart, A. *J. Chem. Soc.* **1933**, 924-928. *Phase-rule equilibria of acid soaps. Part III. Anhydrous acid potassium oleate*.
- (14) Martínez Casado, F. J.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Cheda, J. A. R.; Sánchez Arenas, A.; López de Andrés, S.; García-Barriocanal, J.; Rivera, A.; León, C.;

- Santamaría, J. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(18), 6826-6831. *Intermediate Rotator Phase in Lead(II) Alkanoates*.
- (15) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Garrido, L.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*(51), 16601–16609. *A Novel Rotator Glass in Lead(II) Pentanoate: Calorimetric and Spectroscopic Study*.
- (16) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*(39), 12896-12902. *Structural and thermodynamic study on short metal alkanoates: lithium propanoate and pentanoate*.
- (17) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Da Silva, I.; Redondo, M. I.; Labrador, A.; Cheda, J. A. R. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (3), 759–767. *Lithium and lead(II) butyrates binary system. Pure compounds and an intermediate salt: from 2D to 3D coordination polymers*.
- (18) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*(4), 1021–1032. *Anhydrous Lithium Acetate Polymorphs and Its Hydrates: Three-Dimensional Coordination Polymers*.
- (19) Kiosse, G. A.; Razdbreev, I. M.; Malinowskii, T. I. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1988**, *33*, 690.
- (20) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Cheda, J.A.R. *J. Term. Anal. Calorim.* **2007**, *87*(1), 73-77. *RUBIDIUM AND LITHIUM BUTANOATES BINARY PHASE DIAGRAM Formation of a stable lyotropic liquid crystal phase and two mixed salts*.

Capítulo 5.

Discusión integradora y conclusiones

Discusión integradora y conclusiones.

En la introducción general del Capítulo 1, se muestra la conexión existente entre todas las partes de esta Tesis doctoral. Los alcanatoos de cobre(II), litio y otros metales estudiados forman parte de la familia más general, que son las Sales Orgánicas, y en particular, de los Alcanatoos Metálicos. Poseen en común toda la serie de propiedades que han sido enumeradas y desarrolladas en ese capítulo y la situación en que se encontraban las investigaciones al comienzo. En los capítulos siguientes se desarrollaron las investigaciones y los logros alcanzados tanto en series metálicas puras como en sistemas binarios, recogiendo ahora aquí en forma de resumen y conclusiones.

En esta Tesis se muestra el análisis detallado del comportamiento de los alcanatoos de ciertos metales puros y de algunos de sus sistemas binarios. Aparte de los casos individuales de determinadas series puras o sistemas binarios, este trabajo ha pretendido ir más allá y mostrar una sistematización a la hora de estudiar este tipo de compuestos, extensible a sales orgánicas o incluso a compuestos de coordinación más generales.

Como se ha expuesto, la propia composición de los alcanatoos metálicos con dos partes diferenciadas, iónicas y lipídicas, les hace susceptibles de presentar *polimorfismo* y *polimesomorfismo*, de gran interés desde el punto de vista químico-físico. Así, en determinadas sales se ha observado polimorfismo en la fase cristalina, *enantiotrópico* o *monotrópico* dependiendo de los casos la formación de mesofases sólidas (*rotor*) y/o fluidas (cristal líquido), e incluso se han obtenido estados vítreos tanto de la fase líquida como de las dos mesofases mencionadas. Este complicado comportamiento térmico ha necesitado una sistematización a la hora de estudiar estos compuestos y sus distintas fases, así como la utilización de un gran número de técnicas instrumentales para su caracterización.

En la fase cristalina, la combinación de técnicas calorimétricas con la difracción resulta fundamental para comprender un comportamiento general. Así, la difracción de rayos X de polvo y monocristal ha permitido resolver más de 50 estructuras cristalinas. Además en este trabajo se han utilizado distintas técnicas de cristalización, tales como la evaporación lenta de disolvente, cristalización desde el fundido, enfriamiento de disolución saturada en un sistema sal-ácido, hidratación en atmósfera controlada y la

cristalización en suspensión, entre otros. Por su parte, la calorimetría DSC ha permitido estudiar los tipos de transiciones de fase y la relación entre los polimorfos y la naturaleza de ese polimorfismo, mono o enantiotrópica.

Con respecto a las mesofases sólidas o fluidas, para una completa caracterización se ha necesitado conjugar las dos técnicas mencionadas con técnicas como FTIR, microscopía óptica, dispersión de rayos X (de ángulo bajo, SAXS, o de alta energía, para el análisis PDF), entre otras. De esta manera se han caracterizado, por ejemplo, las mesofases *rotor* en los alcanatoatos de plomo(II) y en las sales mixtas de dilitio y talio(I), o los cristales líquidos columnar discótico (sales de cobre(II)) y esmécticos A (sales de plomo(II), talio(I)). Asimismo, se observaron estados vítreos de la fase líquida y mesofases *rotor* y cristal líquido. En estos casos también se utilizaron estas técnicas.

La caracterización de los compuestos fue completada en algunos casos con las medidas de otras propiedades físicas, como las magnéticas o foto-físicas (luminiscencia), o de descomposición (termogravimetría), o de tamaño de partícula o dominio (microscopías electrónicas de barrido y transmisión, y DRX de microestructura). Así pues, se quiere resaltar que con el empleo de tan numerosas técnicas instrumentales, se ha pretendido en esta Tesis dar una solución individual en cada caso, pero, sobre todo, de conjunto al comportamiento general para el estudio de fases cristalinas, mesofases y estados vítreos desde el punto de vista químico-físico.

También quiere hacerse énfasis en esta discusión, la evolución dada en el estudio de los alcanatoatos metálicos. El grupo de investigación ha estado especializado durante muchos años en el estudio de series de alcanatoatos metálicos puros y en mezclas binarias. Durante los últimos años y como se incluye en esta Tesis, se ha buscado su diversificación mediante la utilización de ligandos mixtos (simples, como agua o hidróxidos, o complejos, como ligandos puente), con el objetivo de buscar distintas dimensionalidades o la mejora de propiedades. Así, la obtención de hidratos de alcanatoatos de litio y de manganeso ha permitido la obtención de polímeros de coordinación 3D, frente a la típica estructura 2D (o lamelar, como en los alcanatoatos de litio, plomo(II), talio(I), ...) o 1D (como en los alcanatoatos de cobre(II)). Por otra parte, se obtuvieron ligandos mixtos de alcanatoatos de plomo(II) con ligandos puente, con dimensionalidad 3D, pero sobre todo, con una mejora en las propiedades fluorescentes.

En definitiva, los resultados expuestos en el manuscrito justifican el trabajo realizado y muestran la culminación de los objetivos marcados a su inicio. Como conclusiones, pueden enumerarse todos los objetivos alcanzados de resolución de problemas sin resolver existentes en el momento de llevar a cabo las investigaciones, tal y como se presentan en el siguiente resumen:

Resumen de los objetivos alcanzados en estas investigaciones:

Serie de alcanos de cobre(II).

- Se han estudiado todos los miembros de la serie desde el propanoato hasta hexadecanoato de cobre(II) por técnicas calorimétricas, espectroscópicas, difractométricas y de microscopía óptica y electrónica, describiéndose de una manera concluyente tanto el *polimorfismo* (*monotrópico*, en esta serie), como aspectos pendientes del *mesomorfismo* (cristal líquido columnar discótico).
- Se resolvieron, por primera vez, las estructuras cristalinas de tres polimorfos distintos: 1) polimorfos A en $\text{Cu}(\text{C}_9)_2$ y $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ (ya era conocido este polimorfo en los miembros con número de carbonos entre $3 \leq n\text{C} \leq 8$); 2) polimorfo B en $\text{Cu}(\text{C}_8)_2$ y $\text{Cu}(\text{C}_{10})_2$ (y descubierta su existencia en los miembros $\text{Cu}(\text{C}_{12})_2$ y $\text{Cu}(\text{C}_{14})_2$); 3) polimorfo C en miembros con $9 \leq n\text{C} \leq 16$.
- Se han estudiado por DSC, las propiedades térmicas (temperaturas, entalpías y entropías de transición) de todos los polimorfos de los miembros de la serie entre $7 \leq n\text{C} \leq 16$, encontrándose una fusión de cristal a mesofase de cristal líquido columnar discótico, seguida de una descomposición endotérmica (pirólisis). Ésta ocurre entre 520 K y 550 K para todos los miembros de la serie estudiados (temperaturas de pirólisis medidas por DSC).
- Se ha descrito e interpretado por medio de termodifragtogramas, por primera vez, el conocido con anterioridad efecto *endo-exo*, presente en segundos calentamientos de las sales con $8 \leq n\text{C} \leq 16$, consistente en una serie de fusiones consecutivas de polimorfos metaestables (efecto *endo*), seguido de una cristalización fría a polimorfo C (efecto *exo*).
- Se ha estudiado el *mesomorfismo* de todos los miembros de la serie, por DRX en polvo, por SAXS y mediante análisis PDF, todo ellos en función de la temperatura. De esta manera fue posible establecer que la estructura local de las *paddle-wheels*

se mantiene tanto en estado sólido como en el cristal líquido, y que los dominios de esta mesofase presentan tamaños característicos (estudiados por SAXS). Asimismo, fue posible analizar sus texturas por microscopía de luz polarizada: la fase resultó ser columnar discótica hexagonal (con discos apilados paralelamente entre sí y perpendiculares al vector director), en todos los miembros mesógenos de la serie, exceptuando el butanoato de cobre(II), que se demostró que era tetragonal con discos inclinados.

- Los residuos de todos los miembros de la serie ($3 \leq nC \leq 16$), que quedaron en las cápsulas de DSC de volátiles y que fueron usadas para medir las temperaturas de pirólisis, fueron analizados por SEM, TEM y HRTEM, encontrándose en todos los casos nanopartículas de Cu metálico (nanohilos, nanotetraedros, nanooctaedros, nanovarillas, etc.), mostrando el carácter nanoreactor de estas sales de cobre en su estado mesomórfico.
- También se han obtenido nanopartículas de CuO o Cu(OH)₂ al hacer reaccionar los polimorfos A (y/o C) y B del decanoato de cobre(II), respectivamente, en suspensión de sus cristales en una disolución altamente concentrada de NaOH.
- Se ha resuelto el diagrama de fases sal/ácido: sistema binario Cu(C10)₂ – HC10, mostrando un doble interés. Por una parte permitió el estudio de la textura (*developable domains*) de la mesofase de cristal líquido columnar discótico hexagonal en todos los miembros de la serie (excepto Cu(C4)₂, tetragonal), por microscopía óptica de luz polarizada. Por otra, sirvió para obtener monocristales del decanoato de cobre(II) y resolver su estructura de polimorfo C. Ambos aspectos pueden ser extrapolados a sistemas análogos (sal/ácido), con miembros más altos o más cortos de la serie, permitiendo así la formación de texturas de la mesofase y estructuras cristalinas de los miembros altos de la serie (desconocidas hasta entonces).

Serie de alcanos de litio.

- Se han obtenido monocristales, y resuelto sus estructuras cristalinas por SC-XRD, de los miembros de la serie: LiC₂ anhidro (dos polimorfos, uno de ellos monotrópico), y 4 hidratos, 4LiC₂·H₂O; 7LiC₂·3H₂O; 4LiC₂·4H₂O; LiC₂·2H₂O; y estas otras sales: LiC₃, LiC₄ y LiC₅.

- Se ha encontrado una nueva transición sólido-sólido, no conocida anteriormente, en el LiC5.
- Se ha obtenido y resuelto la estructura por SC-XRD: a) de la sal mixta LiC4:Pb(C4)₂, de fusión incongruente (un peritético en el diagrama de fases binario) butanoatos de litio y de plomo(II), y b) de las sales mixtas de estequiometría 1:2 (2LiC3:TlC3; 2LiC4:TlC4; 2LiC5:TlC5) que aparecieron en los diagramas de fases binarios: i) propanoatos de litio y de talio(I); ii) butanos de litio y talio(I); iii) pentanoatos de litio y talio(I), utilizando como punto de partida los diagramas de fase sal-sal, estudiados con anterioridad por el grupo de investigación, y que no habían sido publicados.
- Se han encontrado evidencias de fase rotor en la fase intermedia, conocida anteriormente como fase lamelar cristalina, en el LiC5 y en las sales mixtas, 2LiC3:TlC3; 2LiC4:TlC4; 2LiC5:TlC5. Se prosiguen investigaciones en el grupo para confirmar y extender, a otros miembros y sales mixtas de la serie.

Otros alcanosatos metálicos.

- Se han estudiado las fases cristalina, mesofase sólida *rotor*, cristal líquido esméctico A y líquido para miembros con número de carbonos entre $3 \leq nC \leq 7$ de los alcanosatos de plomo(II) mediante XRD, DSC, microscopía y técnicas espectroscópicas. Se obtuvieron tres tipos diferentes de estados vítreos: vidrio regular (del líquido), vidrio *rotator* (de la fase rotor) y cristal líquido vítreo, y se estudió también la estructura local mediante análisis PDF, comparando las propiedades luminiscentes entre las distintas fases, observándose fluorescencia débil en estado cristalino y fosforescencia fuerte en los estados vítreos. Además, se resolvió la estructura cristalina de estos compuestos desde el Pb(C3)₂ hasta el Pb(C6)₂, ambos incluidos, y de la sal mixta comentada anteriormente (LiC4:Pb(C4)₂, de fusión congruente).
- Se sintetizaron nuevos complejos basados en butirato plomo(II) con ligandos puente (4,4'-bipiridina y 1,2-bis(4-piridil)etileno). Se resolvieron las estructuras de ambos compuestos y se determinaron las propiedades foto-físicas.
- Se prepararon y resolvieron por primera vez compuestos basados en butirato de manganeso(II): un hidrato y un hidróxido, con estructuras y propiedades magnéticas muy diferentes.

- Se resolvió la estructura de un alcanato de talio(I) por primera vez (propanato). Los miembros de cadena más larga presentan mesofases plásticas *condis* a temperatura ambiente, con lo que no es posible determinar su estructura por rayos X.

Sistemas binarios sal-ácido.

- Se estudió el sistema decanoato de cobre(II) - ácido decanoico. En él se observa un comportamiento similar a los sistemas surfactante-agua, con la aparición de distintas asociaciones moleculares (monómeros y aductos, observados por análisis PDF). Además, el diagrama binario permitió la obtención de cristales del polimorfo C del decanoato de cobre(II), utilizando el ácido como disolvente. Así mismo, los sistemas similares permiten obtener los polimorfos estables de otros miembros de la serie de los alcanatos de cobre(II).
- Se resolvió el sistema dodecanoato de talio(I) - ácido dodecanoico. En él se observa la formación de un complejo molecular (jabón ácido) y la disminución de la temperatura de aparición de la fase de cristal líquido del TIC12 al añadir cierta cantidad del ácido.

Sistemas binarios sal-sal.

- En los sistemas de alcanatos de litio-alcanatos de talio (propanatos, butiratos y pentanoatos) se estudió la estructura de la fase cristalina de las sales mixtas formadas, todas ellas con estequiometría 2:1 ($2\text{LiCn}:\text{TlCn}$). En estos casos, la estructura lamelar de las sales puras se mantiene en las sales mixtas. Además, se observa la aparición de cristal líquido en un sistema donde ninguno de los componentes puros es mesógeno (como el caso de los butiratos de litio y talio(I)), demostrándose la mejora de las propiedades de cristal líquido al utilizar cationes de muy distinto tamaño.
- El sistema butirato de litio-butirato de plomo(II) mostró la formación de una sal mixta, resuelta su estructura por XRD, como se ha indicado anteriormente, con una dimensionalidad (polímero de coordinación 3D) diferente a la de ambas sales puras (lamelares, es decir, polímeros de coordinación 2D).

A la vista de estos resultados, se puede asegurar que los objetivos inicialmente propuestos para la realización de esta tesis se han cumplido e incluso se han superado.

Finalmente, cabe insistir que esta Tesis doctoral contribuye, no sólo con una descripción químico-física de alcanatos metálicos, sino con una metodología sistemática también, al estudio de sales orgánicas en todas las fases y mesofases que presentan, extensible a otras sales y/o compuestos de coordinación.

Capítulo 6.

SUMMARY

Estructural study of coper(II), lithium and other metal alkanoates by X-ray diffraction and calorimetry

Metal alkanoates belong to a family of compounds of great interest and, due by their amphiphilic nature (many of them behave as surfactants in solvents), they may present polymorphism and polymesomorphism, that is, different mesophases, from the crystal (completely ordered) to the liquid phase. This behaviour is known as the stepwise melting process, referred to a family of organic compounds. Two parts form these salts: the metal cations and the alkanoate anion, and changing the charge and size of the former and/or the length of the latter, different properties and phases might be obtained.

Many studies have been carried out on these organic salts over the last 80 years. However, their crystal structure, thermal behaviour, and the nature of some of the polymorphs and mesophases remain unraveled. Thus, one of the aims of this Thesis has been solve these questions. On the other hand, a very thorough and systematic process has been developed in the study of these salts which can be employed not only for compounds of this kind, but more generically for organic salts or coordination polymers.

As a complement to the initial goals, binary systems and mixed ligand complexes have been prepared and analyzed, based in the pure metal alkanoates, with the aim of improving some properties (chemical-physical, luminescent, etc.) and finding different dimensionalities in the structures. This has allowed to open new fields of research to our group, that are ongoing and, hopefully, will continue in the next years.

This research is also based in the original synthesis, taking special care in obtaining high quality samples and using several crystallization methods. The work has been then completed with the structural study and analysis of the thermal and spectroscopic behaviour. Many and varied techniques have been used, like differential scanning calorimetry and X-ray diffraction (single crystal and powder), mainly, and others which are complementary, such us, infrared and UV-vis spectrocopies, optical microscopy, small angle and high energy total scattering, and scanning and transmission electron microscopies, among others. Moreover, all the salts have been synthesized and prepared originally for his study and many crystallization techniques were employed as well.

A summary of the achievements obtained is shown for the specific parts of this Thesis:

Copper(II) alkanoates.

- The members from propanoate to hexadecanoate were studied by calorimetric, diffractometric, spectroscopic, and optical and electronic microscopic techniques. The *monotropic polymorphism*, and relevant pending aspects of the *mesomorphism* were described.
- The crystal structures of three different polymorphs were solved and refined for the first time: 1) polymorph A in $\text{Cu}(\text{C9})_2$ and $\text{Cu}(\text{C10})_2$ (it was already known for members with $3 \leq n\text{C} \leq 8$); 2) polymorph B in $\text{Cu}(\text{C8})_2$ and $\text{Cu}(\text{C10})_2$ (apart from detecting this phase for $\text{Cu}(\text{C12})_2$ y $\text{Cu}(\text{C14})_2$); 3) polymorph C in members with $9 \leq n\text{C} \leq 16$.
- The thermal properties (temperatures, enthalpies and entropies) were studied by DSC in all the polymorphs of the members of the series with $7 \leq n\text{C} \leq 16$, observing a fusion from the crystal phase(s) to the discotic liquid crystal mesophase, followed by an endothermic decomposition (pyrolysis). This pyrolysis appears between 520 K and 550 K for all the members of the series.
- The *endo-exo* effect has been described and explained for the first time in the members with $8 \leq n\text{C} \leq 16$, consisting in a subsequent fusion of the metastable polymorphs (*endo* effect) followed by a cold crystallization to the polymorph C (*exo* effect)
- The *mesomorphism* has been studied in all the members of the series, by means of powder XRD, SAXS and PDF analysis, and as a function of temperature. Thus, it has been possible to determine that the local structure of the *paddle-wheels* is maintained in the crystal and in the liquid crystal phase, and the domains of that mesophase show a characteristic size (studied by SAXS). Moreover, it was possible to analyze by optical microscopy the hexagonal columnar discotic nature of the liquid crystal phase from the textures (with all the disc in a parallel stacking between them and perpendicular to the director vector) in all the members of the series, except for the copper(II) butyrate, which shows a tetragonal packing with the discs tilted.

- The residues of the members of the series ($3 \leq nC \leq 16$), remaining in the DSC volatile pans used to study the pyrolysis temperatures, were analyzed by SEM, TEM and HRTEM. In all the cases, Cu nanoparticles were found, in the shape of nanowires, nanotetrahedra, nanooctahedra, nanorods, etc.), showing the nanoreactor behaviour of the copper(II) salts in their mesomorphic phase.
- Nanoparticles of CuO or Cu(OH)₂ were obtained in the reaction of the polymorphs A (and C) and B, respectively, of copper(II) decanoate, in suspension with highly concentrated solutions of NaOH.
- The binary phase diagram Cu(C10)₂ – HC10 was solved, showing very interesting aspects. On one hand, it allowed the study by optical microscopy of the *developable domains* textures in the hexagonal columnar discotic liquid crystal phase for all the members (with the exception of the tetragonal phase for Cu(C4)₂). On the other hand, it showed the formation of single crystals of polymorph C of copper(II) decanoate for the first time. Both aspects can be applied in analogous (acid/salt) systems, with shorter and longer members of the series, to obtain textures in the mesophase and crystalline structures of long members of the series.

Lithium alkanoates.

- Single cristal were obtained, solving their structures, of some members of the series: anhydrous lithium acetate (two polymorphs, one of them monotropic) and four hydrates (4LiC₂·H₂O; 7LiC₂·3H₂O; 4LiC₂·4H₂O; and LiC₂·2H₂O), and LiC₃, LiC₄ y LiC₅.
- A new solid-to-solid transition of LiC₅ was observed for the first time.
- The structures of the mixed salts a) LiPb(C4)₃ and b) Li₂Tl(C3)₃, Li₂Tl(C4)₃, and Li₂Tl(C5)₃ were solved by SC-XRD. These salts were obtained in different binary systems previously studied by the research group and their structure was not published before.
- The *rotator* nature of the intermediate solid phase was observed in the Li₂Tl(C3)₃, Li₂Tl(C4)₃, and Li₂Tl(C5)₃ mixed salts. These studies are still ongoing for longer members of the binary systems series.

Other metal alkanoates.

- The different phases (crystal, intermediate *rotator*, and smectic A liquid crystal) for of the members of the lead(II) alkanoates series with $3 \leq nC \leq 7$ were analyzed by XRD, DSC, optical microscopy and infrared spectroscopy. Three different types of glasses were obtained: regular (from the liquid), *rotator* and liquid crystal glasses. Their local structure was studied by PDF analysis, and the luminescent properties of the different phases and glasses were compared, observing weak fluorescence in the crystal phase and strong phosphorescence in the glass states. Moreover, the crystalline structures of members from $Pb(C3)_2$ to $Pb(C6)_2$, both included an of the aforementioned mixed salt were solved.
- New mixed complexes, based in lead(II) butyrate, with bridging ligands (4,4'-bipyridine y 1,2-bis(4-pyridil)ethylen) were synthesized. Their structures were solved and their photo-physical properties studied
- Manganese butyrate-based compounds were prepared and solved for the first time, a hydrate and a hydroxide, with very different structures and magnetic properties.
- The structure of one thallium(I) alkanoate (propanoate) was solved for the first time. The longer members of the series present plastic mesophases at room temperature, making not possible to determine their structure by XRD.

Salt-acid binary systems.

- The copper(II) decanoate-decanoic acid system was studied. The behaviour observed in it is similar to the soap-water systems, with the formation of different molecular associations (monomers and aducts, observed by PDF). Furthermore, the binary phase diagram allowed to obtain single crystals of the polymorph C of copper(II) decanoate, using the acid as a solvent. Similarly, analogous systems allow to obtain this polymorphs in longer members of the series.
- The thallium(I) dodecanoate-dodecanoic acid system was solved as well. Two important facts were observed here: the formation of a mixed salt and the decrease in temperature of the liquid crystal phase of TIC12 when adding some acid.

Salt-salt binary systems.

- The structure of the crystal phase of the mixed salts (with 2:1 stoichiometry, as mentioned before), obtained the lithium-thallium(I) alkanoates systems (propionates, butyrates and pentanoates), was solved. All of them showed a lamellar structure, like in the case of the pure salts. The formation of a liquid crystal phase is also observed in systems where none of the pure compounds is mesogen (like in the case of the butyrates system), showing the improvement in the properties of the liquid crystal phases when using different sized metal cations.
- The lithium and lead(II) butyrates system showed the formation of an intermediate salt, which structure was solved, and presents a different dimensionality (3D coordination polymer) than that of the pure compounds (lamellar or 2D coordination polymers).

Finally, it is worth noting that all the aforementioned achievements have been already published in 13 articles in peer-reviewed journals, and their quality has been assessed in them. Moreover, the work started and developed in this Thesis has allowed opening new studies for the research group that are still ongoing.

Anexo I

Publicaciones

Artículo 1 (Capítulo 1)

J Therm Anal Calorim **2012**, *108*, 399–413

The role of calorimetry in the structural study of mesophases and their glass states

F. J. Martínez Casado • M. Ramos Riesco • M. I. Redondo Yélamos • A. Sánchez Arenas
• J. A. Rodríguez Cheda

The role of calorimetry in the structural study of mesophases and their glass states

F. J. Martínez Casado · M. Ramos Riesco ·
 M. I. Redondo Yélamos · A. Sánchez Arenas ·
 J. A. Rodríguez Cheda

3rd Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovak Thermoanalytical Conference Special Chapter
 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2011

Abstract Four mesomorphic states of matter are known: liquid crystal, plastic crystal, condis phase, and rotator phase, all of them are solid phases, except liquid crystal, which is fluid. Plastic crystal (also called ODIC, *orientational disordered crystal*), rotator phase, and even condis phase have been considered the same phase by many authors. Differences between them will be established to define their own characteristics. Two organic salts series have been used for discussion in this presentation: (1) thallium(I) alkanoate series, that presents a condis mesophase, and (2) lead(II) alkanoate series, that present a rotator one, both forming a smectic A-like liquid crystal phase. Based in the literature data of the alkyl ammonium bromide series it can be established that the short chain length members would present a rotator phase, and, the large chain ones, a condis phase. Five different glass states are known (four with partial crystalline order), corresponding with the above mentioned mesophases, and the ordinary (amorphous) glass state.

Keywords Organic salts · Thallium(II) alkanoates · Lead(II) alkanoates · DSC · TG · Adiabatic calorimetry · FTIR · Powder XRD · Single crystal XRD · NMR ·

F. J. Martínez Casado
 Laboratorio de Estudios Cristalográficos, IACT (CSIC-UGR),
 Avenida de las Palmeras 4, Armilla, 18100 Granada, Spain

M. Ramos Riesco · M. I. Redondo Yélamos ·
 J. A. Rodríguez Cheda (✉)
 Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias
 Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain
 e-mail: cheda@quim.ucm.es

A. Sánchez Arenas
 Sección Departamental de Física Aplicada I, Facultad de
 Veterinaria, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

Mesophases · Liquid crystal · ODIC · Plastic crystal ·
 Rotator phase · Condis phase · Amorphous glass ·
 Plastic crystal glass · Liquid crystal glass ·
 Rotator glass · Condis glass · Step-wise melting process

Introduction

Mesophases

Meso in Greek means *between*. Thus, *mesophase* is the generic name used since more than 100 years ago to describe those new phases *between* the *solid* and *liquid* ones, whose behavior did not fit with any of these traditional states.

The first mesophase discovered was the *liquid crystal*, followed by the *plastic crystal*. More recently, *condis* (*conformational disordered*) and *rotator* have appeared *with their own entity* clearly differentiated from any other known state of matter.

Liquid crystal and plastic crystal are rather well known, at least better than the other two, worse understood. As a matter of fact, there is still some controversy about them. This lecture will deal with these last two mesophases. The large family of organic salts will be used as a support for this presentation.

Organic salts

Examples: metal alkanoates (e.g., Na, K, Li, thallium(I), lead(II), copper(II), etc.), or alkyl ammonium halides (e.g., three-ethyl hexadecyl ammonium bromides). It is important to study systematically all of the members because it helps to understand the whole series, and, at the same time, it allows to establish correlation rules.

26. Nagle JF. Theory of biomembrane phase transitions. *J Chem Phys.* 1973;58:252–3.
27. Nagle JF. Theory of the main lipid bilayer phase transition. *Annu Rev Phys Chem.* 1980;31:157–96.
28. Nagle JF, Goldstein M. Decomposition of entropy and enthalpy for the melting transition of polyethylene. *Macromolecules.* 1985; 18:2643–52.
29. Flory PJ. Statistical mechanics of chain molecules. New York: Wiley; 1969.
30. García Pérez MV, Redondo Yélamos MI, López de la Fuente FL, Cheda JAR, Westrum EF Jr, Fernández-Martín F. Temperature dependence of the vibrational spectra of thallium(I) alkanoates. *Appl Spectrosc.* 1994;48:338–44.
31. Kurik MV, Lavrentovich OD. Defects in liquid crystals: homotopy theory and experimental studies. *Sov Phys Uspekhi.* 1988;31: 196–224.
32. Gray GW, Goodby JWG. Smectic liquid crystals textures and structures. Glasgow & London: Leonard Hill; 1984. p. 23–44.
33. Martínez Casado FJ, Ramos Riesco M, García Pérez MV, Redondo Yélamos MI, López-Andrés S, Cheda JAR. Structural and thermodynamic study on short metal alkanoates: lithium propanoate and pentanoate. *J Phys Chem B.* 2009;113(39): 12896–902.
34. Martínez Casado FJ, Ramos Riesco M, Da Silva I, Labrador A, Redondo MI, García Pérez MV, López-Andrés S, Cheda JAR. Thermal and structural study of the crystal phases and mesophases in the lithium and thallium(I) propanoates and pentanoates binary systems: formation of mixed salts and stabilization of the ionic liquid crystal phase. *J Phys Chem B.* 2010;114(31): 10075–85.
35. Martínez Casado FJ, Ramos Riesco M, Da Silva I, Redondo MI, Labrador A, Cheda JAR. Lithium and lead(II) butyrates binary system. Pure compounds and an intermediate salt: from 2D to 3D coordination polymers. *Cryst Growth Des.* 2011;11(3):759–67.
36. Martínez Casado FJ, Ramos Riesco M, Da Silva I, Redondo MI, Cheda JAR. Lithium-thallium (I) butyrates binary system: an intermediate salt and liquid crystal from non-mesogenic compounds. *RSC Adv.* 2011;1:147–55.
37. Strobl G, Ewen B, Fischer EW, Piesczek W. Defect structure and molecular motion in the four modifications of *n*-trtriacontane. I. Study of defect structure in the lamellar interfaces using small angle x-ray scattering. *J Chem Phys.* 1974;61(12):5257–64.
38. Busico V, Ferraro A, Vacatello M. Polymorphism and liquid-crystalline behavior of lithium *n*-hexadecanoate. *J Phys Chem-US.* 1984;88(18):4055–8.
39. Busico V, Ferraro A, Vacatello M. A study of the “rotator” phase of 16-hydroxy-lithium-hexadecanoate. *J Chem Phys.* 1986;84(1): 471–5.
40. Sirota EB. Remarks concerning the relation between rotator phases of bulk *n*-alkanes and those of Langmuir monolayers of alkyl-chain surfactants on water. *Langmuir.* 1997;13(14):3849–59.
41. Vollhardt D. Effect of unsaturation in fatty acids on the main characteristics of Langmuir monolayers. *J Phys Chem C.* 2007; 111(8):6805–12.
42. Dorfler HD, Brandt A. X-ray diffraction studies on homologous thallium soaps below the temperature range of the neat phase 1. Calculation and comparison of the structure parameters of unit cells. *Colloid Polym Sci.* 1992;270(3):267–81.
43. Dorfler HD, Brandt A, Kolbe A. X-ray diffraction studies on homologous thallium soaps below the temperature range of the neat phase 2. Structure models of crystalline modifications in the temperature range below the neat phase. *Colloid Polym Sci.* 1992; 270(3):282–97.
44. Bazuin CG, Guillon D, Skoulios A, Amorim da Costa AM, Burrows HD, Geraldes CFGC, Teixeira-Dias JJC, Blackmore E, Tiddy GJT. Thermotropic polymorphism in liquid-crystalline lead(II) alkanoates. *Liq Cryst.* 1988;3(12):1655–7.
45. Busico V, Cernicchiaro P, Corradini P, Vacatello M. Polymorphism in anhydrous amphiphilic systems long-chain primary *n*-alkylammonium chlorides. *J Phys Chem-US.* 1983;87:1631–5.
46. Iwai S, Hattori M, Nakamura ID, Ikeda R. Ionic dynamics in the rotator phase of *n*-alkylammonium chlorides (C-6-C-10), studied by H-1 nuclear-magnetic-resonance, electrical-conductivity and thermal measurements. *J Chem Soc Faraday Trans.* 1993;89(5): 827–931.

Artículo 2 (Capítulo 3.1)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2008**, 8(7), 2547–2554

Monotropic Polymorphism in Copper(II) Decanoate.

M. Ramos Riesco, F. J. Martínez Casado, S. López-Andrés, M. V. García Pérez, M. I. Redondo Yélamos, M. R. Torres, L. Garrido, and J. A. Rodríguez Cheda.

Monotropic Polymorphism in Copper(II) Decanoate

M. Ramos Riesco,[†] F. J. Martínez Casado,[†] S. López-Andrés,[‡] M. V. García Pérez,[†]
M. I. Redondo Yélamos,[†] M. R. Torres,[§] L. Garrido,^{||} and J. A. Rodríguez Cheda^{*,†}

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Spain, Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Spain, CAI Difracción de Rayos X, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Spain, and Departamento de Química Física, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, Spain

Received February 21, 2008; Revised Manuscript Received March 26, 2008

ABSTRACT: Copper(II) decanoate was synthesized, purified and studied by DSC, optical microscopy, XRD, and FTIR and C-13 NMR spectroscopies. Depending on the solvent used for crystallization two polymorphs were obtained. A combination of single-crystal and powder XRD was used to study their structures. One of the polymorphs (recrystallized in *n*-heptane) has similar structure to that previously reported at room temperature: triclinic ($a = 7.94(1)$ Å, $b = 5.28(3)$ Å, $c = 28.13(5)$ Å; $\alpha = 94.6(10)^\circ$, $\beta = 97.1(5)^\circ$, $\gamma = 98.6(10)^\circ$). A single crystal of the second polymorph was obtained from an ethanol solution and has a triclinic structure ($a = 5.2035(1)$ Å, $b = 14.331(3)$ Å, $c = 16.440(4)$ Å; $\alpha = 65.390(4)^\circ$, $\beta = 86.889(4)^\circ$, $\gamma = 82.886(4)^\circ$). This polymorph is monotropic and was identified by calorimetry as the metastable form. Both room temperature crystalline polymorphs belong to the same space group, $P\bar{1}$. However, they differ in (1) unit cell parameters; (2) one is bilayered whereas the other presents a columnar distribution of the binuclear complexes inside a net of two-by-two interdigitated chains. Thermal coefficients for both polymorphs have been estimated by indexation of their powder X-ray patterns versus temperature. The FTIR and C-13 NMR techniques confirm the structural differences. Both polymorphs melt to the same columnar discotic liquid crystal (identified by optical microscopy), decomposing before reaching the clearing point.

1. Introduction

Copper(II) alkanoates have been broadly studied during the last decades due to their potential as mesogens (form discotic liquid crystal phases) and also within the viewpoint of the coordination chemistry of copper.^{1–4} This family has been studied by different techniques, including DTA⁵ and DSC¹ calorimetries, FTIR^{6,7} and Raman^{6,8} vibrational and NMR⁵ spectroscopies, dilatometry,⁹ conductance,¹⁰ or, to a great extent, by powder^{1,4} and single crystal^{11,12} X-ray diffraction. X-ray diffraction is undoubtedly the technique most used in the study of metal alkanoates in general, and in the copper(II) family in particular. The higher members of the copper(II), lead(II) and zinc alkanoates¹³ (palmitates, oleates, stearates, linoleates) have been studied by X-ray diffraction. The interest in this group derives from their importance in the conservation of paintings or metal (lead, copper or zinc) artworks. They spontaneously appear inside the painting (reaction between pigments, as verdigris or white lead and zinc white, and organic acids generated from the oleo) or are used directly as thin films to protect metal artworks against aggressive environmental agents. This aspect gives to this series a further and striking interest.

Many reviews have discussed general aspects of the copper(II) alkanoate series, and those of Guiroud-Godquin's¹⁴ (on metal containing liquid crystals) and Donnio¹⁵ (on metallomesogens) are particularly relevant. Besides, Mroczinski's¹⁶ recent review on the molecular magnetism of copper alkanoates also highlights the suitability of this family of compounds for modeling electrical, magnetic and optical properties of materials.

* Corresponding author. Tel: +34 91 3944306. Fax: +34 91 3944135. E-mail: cheda@quim.ucm.es.

[†] Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.

[‡] Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid.

[§] CAI Difracción de Rayos X, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.

^{||} CSIC.

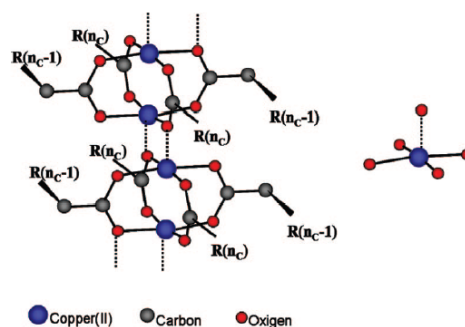


Figure 1. Two paddle wheel (molecular units) coordination. At the right, a CuO_4O chromophore group showing the copper square-pyramidal coordination.

The main structural feature of this family of compounds is that they exhibit a molecular unit (paddle-wheel) in the crystal structure (see Figure 1), thoroughly described by almost all of the cited authors. The Chinese lantern¹⁷ complex was first used to describe this molecular unit and, more recently, paddle wheel,^{18,19} which is more descriptive. This complex, which appears as a molecular unit in both the solid and fluid phases, is the reason why this family of compounds is not considered as an organic salt. This molecular unit receives in crystallography the names of tetrakis (μ -*o*-alkanoato) dicopper(II)¹² or catena-bis(μ_3 -decanoato-*O,O,O'*)-bis(μ_2 -decanoato-*O,O'*)-dicopper(II),^{11b} instead of the more simple copper(II) decanoate. This unit consists in four triatomic O—C—O bridges coordinated to two copper(II) ions in an apical positions.

The coordination of copper is square-pyramidal,¹⁵ forming CuO_4O chromophore groups (see Figure 1, right), in which the fifth oxygen atom belongs to the neighboring molecular unit (axial ligation), forming in this way a column or catena of molecular units coordinated to each other by two Cu—O bonds.

- (2) Giroud-Godquin, A. M.; Marchon, J. C.; Guillon, D.; Skoulios, A. *J. Phys. Lett. (Paris)* **1984**, 45 (13), L681–L684.
- (3) Giroud-Godquin, A. M.; Maldivi, P.; Marchon, J. C.; Aldebert, P.; Peguy, A.; Guillon, D.; Skoulios, A. *J. Phys. (Paris)* **1989**, 50 (5), 513–519.
- (4) Ibn-Elhaj, M.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Giroud, Godquin.; Marchon, J. C. *J. Phys. II Fr.* **1992**, 2, 2197–2206.
- (5) Barr, M. R. *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **1997**, 42, 121–129.
- (6) (a) García, M. V.; Redondo, M. I.; González Tejera, M. J.; Cheda, J. A. R. *Spectrochim. Acta* **1995**, 51A (3), 341–347. (b) Cheda, J. A. R.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Gargani, S.; Ferloni, P. *Liq. Cryst.* **2004**, 31 (1), 1–14.
- (7) (a) Ramos Moita, M. F.; Duarte, M. L. T. S.; Fausto, R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90 (19), 2953–2960. (b) Fausto, R.; Ramos Moita, M. F.; Duarte, M. L. T. S. *J. Mol. Struct.* **1995**, 349, 439–442.
- (8) Strommen, D. P.; Giroud-Godquin, A. M.; Maldivi, P.; Marchon, J. C. *Liq. Cryst.* **1987**, 2 (5), 689–699.
- (9) Abied, H.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Giroud-Godquin, A. M.; Marchon, J. C. *Colloid Polym. Sci.* **1988**, 266, 579–582.
- (10) Fausto, R.; Duarte, M. L. T. S.; Ramos Moita, M. F.; Frunza, L.; Beica, T.; Frunza, S. *J. Therm. Anal.* **1998**, 52, 133–139.
- (11) (a) Bird, M. J.; Lomer, T. R. *Acta Crystallogr. B* **1972**, 28, 242–246. (b) Lomer, T. R.; Perera, K. *Acta Crystallogr. B* **1974**, 30, 2912–2913. (c) Lomer, T. R.; Perera, K. *Acta Crystallogr. B* **1974**, 30, 2913–2915.
- (12) Ghermani, N.; Lecomte, C.; Rapin, C.; Stirmetz, T.; Steimmetz, J.; Malaman, B. *Acta Crystallogr. B* **1994**, 50, 157–160.
- (13) Corbell, M. C.; Robinet, L. *Powder Diffr.* **2002**, 17 (1), 52–69.
- (14) Giroud-Godquin, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 1485–1499.
- (15) Donnio, B. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 371–394.
- (16) Mrozinski, J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2534–2548.
- (17) Kato, M.; Muto, Y. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 92, 45–83.
- (18) Doyle, A.; Felcman, J.; Gambardella, M. T. P.; Verani, C. N.; Tristao, M. L. B. *Polyhedron* **2000**, 19, 2621–2627.
- (19) Kozlevcar, B.; Leban, I.; Petric, M.; Petricek, S.; Roubeau, O.; Reedijk, J.; Segedin, P. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4220–4230.
- (20) Vaughan, G. B. M.; Schmidt, S.; Poulsen, H. F. Z. *Kristallogr.* **2004**, 219, 813–825.
- (21) Battaglia, L. P.; Corradi, A. B.; Menabue, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 8, 1653–1657.
- (22) Goto, M.; Kani, Y.; Tsuchimoto, H. T.; Ohba, S.; Matsushima, H.; Tokii, T. *Acta Crystallogr. C* **2000**, 56, 7–11.
- (23) Jašková, J.; Mikloš, D.; Korabik, M.; Jorík, V.; Segl'a, P.; Kaliňáková, B.; Hudecová, D.; Švorec, J.; Fischer, A.; Mrozinski, J.; Lis, T.; Melník, M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2711–2720.
- (24) Mrozinski, J.; Heyduk, E.; Korabik, M. *Bull. Pol. Acad. Chem.* **1994**, 42 (2), 169–180.
- (25) Papaefstathiou, G. S.; MacGillivray, L. R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 169–184.
- (26) Mao, G.; Dong, W.; Kurth, D. G.; Möhwald, H. *Nano Lett.* **2004**, 4, 249–252.
- (27) Kim, Y. H.; Kan, Y. S.; Jo, B. G.; Jeong, J. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, 445, 231–238.
- (28) Nasibulin, A. G.; Kauppinen, E. I.; Brown, D. P.; Jokiniemi, J. K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 11067–11075.
- (29) Herstein, F. H. *Cryst. Growth Des.* **2004**, 4 (6), 1419–1429.
- (30) Desiraju, G. R. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8 (1), 3–5.
- (31) Yoder, C. H.; Smith, W. D.; Katolik, V. L.; Hess, K. R.; Thomsen, M. W.; Yoder, C. S.; Bullock, E. R. *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 267–269.
- (32) Sheldrick, G. M. *SHELX97, Program for Refinement of Crystal Structure*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- (33) (a) Busico, V.; Cernichiaro, P.; Corradini, P.; Vacatello, M. *J. Phys. Chem* **1983**, 87, 1631–1635. (b) Busico, V.; Ferraro, A.; Vacatello, M. *J. Phys. Chem* **1984**, 88, 4055–4058.
- (34) Angel, R. J. Z. *Kristallogr.* **1986**, 176, 193–204.
- (35) Trigunayat, G. C. *Solid State Ionics* **1991**, 48, 3–70.
- (36) Demus, D.; Richter, L. *Textures of Liquid Crystals*; Verlag Chemie: Berlin, 1978; p 92.
- (37) Chandrasekhar, S.; Ranganath, G. S. *Rep. Prog. Phys.* **1990**, 53, 57–84.
- (38) Abied, H.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Dexpert, A.; Giroud-Godquin, A. M.; Marchon, J. C. *J. Phys. (Paris)* **1988**, 49, 345–352.
- (39) Nakamoto, K. In *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part III: Coordination Compounds*; John Wiley and Sons: New York, 1986; pp 231–233.
- (40) Zerbi, G.; Minomi, G.; Tuloch, A. P. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78 (10), 5853–5862.
- (41) (a) Campbell, G. C.; Haw, J. F. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3706–3709. (b) Campbell, G. C.; Reibenspies, J. H.; Haw, J. F. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 171–176.

CG800196S

Artículo 3 (Capítulo 3.1)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2015**, *15*, 2005–2016

**New Advances in the One-Dimensional Coordination Polymer Copper(II) Alkanoates
Series: Monotropic Polymorphism and Mesomorphism**

Miguel Ramos Riesco, Francisco J. Martínez-Casado, José A. Rodríguez Cheda, M. Isabel Redondo Yélamos, Iván da Silva, Tomás S. Plivelic, Sol López-Andrés, and Paolo Ferloni.

New Advances in the One-Dimensional Coordination Polymer Copper(II) Alkanoates Series: Monotropic Polymorphism and Mesomorphism

Miguel Ramos Riesco,[†] Francisco J. Martínez-Casado,^{*,‡} José A. Rodríguez Cheda,[†] M. Isabel Redondo Yélamos,[†] Iván da Silva,[§] Tomás S. Plivelic,[‡] Sol López-Andrés,[‡] and Paolo Ferloni^{||}

[†]Departamento de Química Física I, Facultad Ciencias Químicas, and [‡]Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

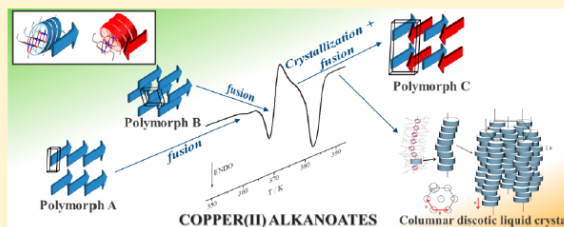
[‡]MAX IV Laboratory, Lund University, Ole Römers väg 1, 223 63 Lund, Sweden

[§]ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Harwell Oxford, Didcot OX11 0QX, United Kingdom

^{||}Dip. Chimica, Sezione di Chimica Fisica, Università di Pavia, Viale Taramelli 16, 27100 Pavia, Italy

S Supporting Information

ABSTRACT: The polymorphism in the copper(II) alkanoates, recently discovered for one member, has been thoroughly studied for the whole series, from 3 to 16 C atoms. Three polymorphic phases have been found, all of them sharing the same molecular unit, the *paddle-wheel*, which grows forming a 1D coordination polymer or *catena*. The three polymorphs are defined by a different packing of these catenae and a specific arrangement of the alkyl chains. Ten new crystal structures of those compounds have been solved by high resolution powder diffraction and presented in this paper. The polymorphism in this series has been found to be monotropic and is responsible for the complex thermal behavior observed. The most characteristic feature, the endothermic–exothermic effect, has been explained for the first time in these compounds by a combination of data from differential scanning calorimetry (in normal and modulated modes), powder X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. These techniques, together with small-angle X-ray scattering and optical microscopy, were used to analyze the hexagonal columnar discotic liquid crystal phase of copper(II) alkanoates. Thus, new information has been found in the packing and stacking of the discs formed by the paddle-wheel units, also maintained in the mesophase.



1. INTRODUCTION

Copper(II) alkanoates have been studied for a long time by a number of authors,^{1–7} using a great variety of techniques (DCS,¹ DTA,⁸ FTIR,^{9–12} Raman,^{9,13} and NMR⁸ spectroscopies, dilatometry,¹⁴ conductance,¹⁵ EXAFS,^{3,4} and single crystal^{16–25} and powder^{1,7} X-ray diffraction). Moreover, there are several reviews discussing general aspects of the copper(II) alkanoate series. Among them, the ones on metal-containing liquid crystals by Guiroud-Godquin,²⁶ Donnio,²⁷ or Polishchuk et al.²⁸ are very interesting. In another important article, by Mroczinski,²⁹ a molecular magnetism study on copper alkanoates has been carried out oriented to modeling electrical, magnetic, and optical properties in this family of compounds.

Besides their behavior as surfactants because of their amphiphilic nature, their interest could be summarized as follows: (1) they are mesogens of columnar discotic liquid crystals (CDLCs), (2) they form adducts as a consequence of the particular coordination of the copper(II) ion,^{25,29–34} (3) they are precursors of structures of organometallic compounds with biological or pharmaceutical applications,^{35–37} and (4)

they can be used as templates or nanoreactors^{38–42} in the synthesis of Cu and CuO nanoparticles of different shape, etc.

Most of the metal soaps (or alkanoates; $\text{Me}(\text{Cn})_x$ from now on, where Me is the metallic cation (+x) and n is the total number of C atoms of the carboxylate) are crystalline 2D coordination polymers in the crystal phase, showing a bilayered arrangement:^{43–46} an ionic layer (formed by the metal cations and the carboxylate anions) and a lipidic layer (van der Waals interactions between the $-\text{CH}_3$ chain ends). However, copper(II)^{16–25} alkanoates, as well as rhodium(II)^{7,27} and ruthenium(II)⁴⁷ alkanoates, present a different arrangement, even when they maintain a similar bilayer structure, at least in most of their polymorphs. They present binuclear units, formed by the copper(II) and carboxylate ions, and are designated in the literature as *Chinese lanterns*⁴⁸ or more recently *paddle-wheels*,^{20,33} which can be represented as discs (see Figure 1a). These units are coordinated (a double $\text{Cu}\cdots\text{O}-\text{Cu}\cdots\text{O}$

Received: February 6, 2015

Revised: March 4, 2015

Published: March 11, 2015

- (25) Ramos Riesco, M.; Martínez-Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; Fernández-Martínez, A.; López de Andrés, S. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 497–509.
- (26) Giroud-Godquin, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 1485–1499.
- (27) Donnio, B. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 371–394.
- (28) Polishchuk, A. P.; Timofeeva, T. V. *Russ. Chem. Rev.* **1993**, *62*, 291–321.
- (29) Mrozinski, J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2534–2548.
- (30) Rao, V. M.; Manohar, H. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, L213–L214.
- (31) Rao, V. M.; Sathyanarayana, D. N.; Manohar, H. *Chem. Soc. Trans.* **1983**, 2167–2173.
- (32) Goto, M.; Kani, Y.; Tsuchimoto, H. T.; Ohba, S.; Matsushima, H.; Tokii, T. *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 7–11.
- (33) Kozlevcar, B.; Leban, I.; Petric, M.; Petricek, S.; Roubeau, O.; Reedijk, J.; Segedin, P. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4220–4230.
- (34) Mrozinski, J.; Heyduk, E.; Korabik, M. *Bull. Polish Acad. Chem.* **1994**, *42*, 169–180 and references therein..
- (35) Kozlevcar, B.; Lah, N.; Leban, I.; Turel, I.; Segedin, P.; Petric, M.; Pohleven, F.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Giester, G. *Croat. Chem. Acta* **1999**, *72*, 427–441.
- (36) Kozlevcar, B.; Leban, I.; Turel, I.; Segedin, P.; Petric, M.; Pohleven, F.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Sieler, J. *Polyhedron* **1999**, *18*, 755–762.
- (37) Jaskova, J.; Miklos, D.; Korabik, M.; Jorik, V.; Segléa, P.; Kalinaková, B.; Hudecová, D.; Svorec, J.; Fischer, A.; Mrozinski, J.; Lis, T.; Melník, M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2711–2720.
- (38) Ramos Riesco, M.; Martínez Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; Guerrero-Martínez, A.; Urones Garrote, E.; López-Andrés, S. 2015, manuscript in preparation.
- (39) Park, S.-H.; Lee, Y.-J.; Huh, Y.-D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11763–11765.
- (40) Kim, Y. H.; Kan, Y. S.; Jo, B. G.; Jeong, J. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *445*, 231/[521]–238/[528].
- (41) Dellinger, T. M.; Braun, P. V. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2201–2207.
- (42) Wen, X.; Xie, Y.; Choi, C. L.; Wan, K. C.; Li, X.-Y.; Yang, S. *Langmuir* **2005**, *21*, 4729–4737.
- (43) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 12896–12902.
- (44) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; da Silva, I.; Labrador, A.; Redondo, M. I.; García Pérez, M. V.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10075–10085.
- (45) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Da Silva, I.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 147–155.
- (46) Martínez-Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R.; Cucinotta, F.; Fernández-Martínez, M.; Matesanz, E.; Marchese, L. J. *Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9489–9496.
- (47) Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V., Eds. *Handbook of Liquid Crystals*; Wiley-VCH, New York, 1998; Vol. 2B, pp 908–909.
- (48) Kato, M.; Muto, Y. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 45–83.
- (49) Giroud-Godquin, A. M.; Maitlis, P. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375–402.
- (50) Guillon, D.; Skoulios, A. *J. Phys. IV* **1996**, *6*, C4-41–C4-47.
- (51) Yoder, C. H.; Smith, W. D.; Katolik, V. L.; Hess, K. R.; Thomsen, M. W.; Yoder, C. S.; Bullock, E. R. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 267–269.
- (52) Labrador, A.; Cerenius, Y.; Svensson, C.; Theodor, K.; Plivelic, T. S. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2013**, *425*, 072019.
- (53) Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B* **1993**, *192*, 55–69.
- (54) Rodríguez-Carvajal, J. *Comm. Powder Diffraction (IUCr) Newsl.* **2001**, *26*, 12.
- (55) Zabinska, G.; Ferloni, P.; Sanesi, M. *Thermochim. Acta* **1987**, *122*, 87–94.
- (56) Cheda, J. A. R.; Fernández-García, M.; Ungarelli, P.; Fernández-Martín, F.; Ferloni, P. *Langmuir* **2000**, *16*, S825–S830.
- (57) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Redondo, M. I.; Sánchez Arenas, A.; Cheda, J. A. R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *108*, 399–413.
- (58) Shearer, H. M. M.; Vand, V. *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 379–384.
- (59) Boistelle, R.; Simon, B.; Pepe, G. *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 1240–1243.
- (60) Dorset, D. L. *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 223–228.
- (61) Jackson, C. L.; McKenna, G. B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 9002–9011.
- (62) Zhang, M.; Efremov, M.; Schiettekatte, F.; Olson, E.; Kwan, A.; Lai, S.; Wisleder, T.; Greene, J.; Allen, L. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10548–10557.
- (63) Jiang, Q.; Shi, H. X.; Zhao, M. *Acta Mater.* **1999**, *7*, 2109–2112.
- (64) Jiang, Q.; Yang, C. C.; Li, J. C. *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 1019–1021.
- (65) Liang, L. H.; Zhao, M.; Jiang, Q. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 1843–1845.
- (66) Jiang, Q.; Li, J. C.; Chi, B. Q. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 551–554.
- (67) Hasa, D.; Voinovich, D.; Perissutti, B.; Grassi, G.; Fiorentino, S.; Farra, R.; Abrami, M.; Colombo, L.; Grassi, M. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2013**, *50*, 17–28.
- (68) Cañadas, J. C.; Diego, J. A.; Sellarés, J.; Mudarra, M.; Belana, J. *Polymer* **2000**, *41*, 8393–8400.
- (69) Lu, X. F.; Hay, J. N. *Polymer* **2001**, *42*, 8055–8067.
- (70) Yoshii, T.; Yoshida, H.; Kawai, T. *Thermochim. Acta* **2005**, *431*, 177–181.
- (71) Xu, H.; Cebe, P. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2797–2806.
- (72) Shuren, F.; Qun, T. *J. Therm. Anal.* **1991**, *37*, 2313–2324.
- (73) Manich, A. M.; Maíllo, J.; Cayuela, D.; Gacén, J.; de Castellar, M. D.; Ussman, M. *Fibers Polym.* **2007**, *8*, 512–519.
- (74) Guillon, D.; Skoulios, A.; Benattar, J. J. *J. Phys. (Paris)* **1986**, *47*, 133–138.
- (75) Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1992.
- (76) Demus, D.; Richter, L. *Textures of Liquid Crystals*; Verlag Chemie: Berlin, 1978.

Supporting Information

New Advances in the 1D Coordination Polymer Copper(II) Alkanoates Series: Monotropic Polymorphism and Mesomorphism.

Miguel Ramos Riesco,[†] Francisco J. Martínez-Casado,^{‡} José A. Rodríguez Cheda,[†] M.
Isabel Redondo Yélamos,[†] Iván da Silva,[§] Tomás S. Plivelic,[‡] Sol López-Andrés,[⊥] and
Paolo Ferloni^{||}*

[†] Departamento de Química Física I, Facultad Ciencias Químicas, and [⊥] Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain.

[‡] MAX IV Laboratory - Lund University. Ole Römers väg 1. 223 63, Lund, Sweden.

[§] ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Harwell Oxford, Didcot OX11 0QX, United Kingdom

^{||} Dip. Chimica, Sezione di Chimica Fisica, Università di Pavia, Viale Taramelli 16, 27100 Pavia, Italy.

*Corresponding author. Email: francisco.martinez@maxlab.lu.se

INDEX

1.- Single Crystal X-ray Diffraction (SCXRD).....	3
2.- High Resolution Powder Diffraction (HRPD) and Rietveld refinements.....	4
3.- Morphologies of polymorphs A and B of $Cu(C8)_2$ by SEM.....	8
4.- Calculated densities from crystallographic data.....	9
5.- Bilayered spacing ($00l$ spacing) of polymorphs A and C vs nC	11
6.- Thermal Analysis (DSC and TGA) of the $Cu(Cn)_2$ members from $7 \leq n \leq 16$	13
7.- <i>Step-wise</i> melting process: the CH_2 contribution.	14
8.- Melting point and enthalpy of fusion depressions	15
9.- <i>Endoexo</i> effect by modulated-DSC study	17
10.- <i>Endoexo</i> effect by FTIR spectroscopy	20
11.- Thermodiffractograms of some members of the $Cu(Cn)_2$ series.....	21
12.- Calculation of the discs thickness in the crystals and in the CDLC phase	24
13.- Optical microscopy: texture of the CDLC	26
14.- SAXS data for some members of the $Cu(Cn)_2$ series	27
15.- Some considerations on the d -spacings of $Cu(C10)_2$ -A calculated in reference 18	28
16.- References	30

1.- Single Crystal X-ray Diffraction (SCXRD)

Synchrotron radiation SCXRD experiments were performed at RT with a wavelength $\lambda = 0.9780$ for $\text{Cu}(\text{C9})_2$, at the BM16 Spanish beamline of European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, in Grenoble, France) using a CCD detector (ADSCq210r), making *phi* scans while collecting the data. The oscillation range ($\Delta \phi$) used for each image was one degree. The crystal, solved and refined using the SHELXS-97 and SHELXL-97 programs,¹ suffered severe radiation damage in all of the cases and, together with the great difficulty to obtain good crystals (due to a weak bonding between lipidic layers), makes that the data statistics obtained by SCXRD are not as good as desirable for small molecules. However, the data are reliable and, as a proof of it, High Resolution Powder Diffraction was performed to confirm the structures by the Rietveld method (using the *FullProf*² program). The experimental parameters, crystal sizes, and main crystallographic data for the compounds studied are shown in the Supporting Information.

Table SI.1

Data	<i>Cu(C9)₂</i> polymorph A
Empirical Formula	<i>CuC₁₈H₃₄O₄</i>
<i>Mr</i> (g·mol ⁻¹)	378.00
Crystal system	triclinic
Space group (No.)	<i>P</i> -1 (2)
Crystal size (mm)	0.080 × 0.030 × 0.010
λ (Å)	0.9780
Temperature (K)	298(2)
<i>a</i> (Å)	5.1530(10)
<i>b</i> (Å)	8.5420(17)
<i>c</i> (Å)	24.237(5)
α (°)	91.77(3)
β (°)	95.21(3)
γ (°)	103.89(3)
<i>V</i> (Å ³)	1029.8(4)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	1.219
μ (mm ⁻¹)	1.076
Absorption correction	none

Reflection collected	1360
Reflections with $I > 2\sigma(I)$.	1257
Parameters refined /restrains	209 / 0
Hydrogen treatment	Not refined
R -factor	0.0411
$wR2$ -factor	0.1135
Goodness of fit	1.063
CCDC deposition numbers	1043543

2.- High Resolution Powder Diffraction (HRPD)

Table SI.2

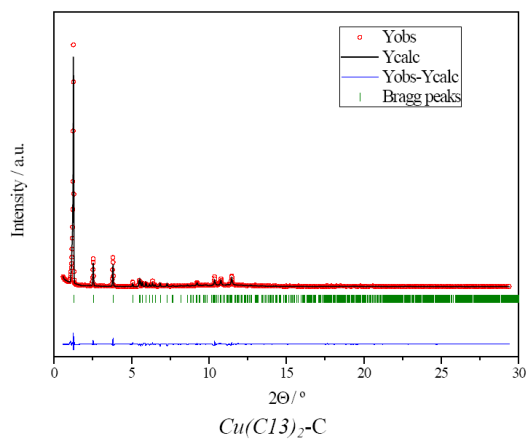
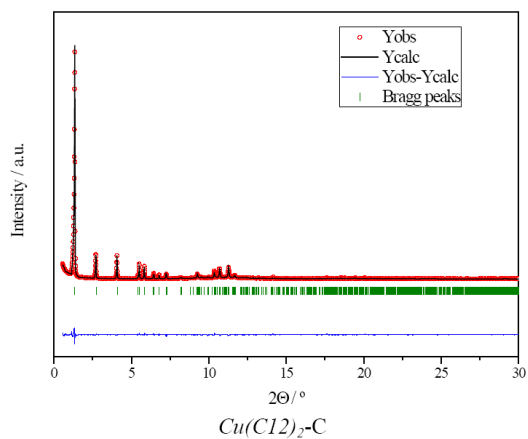
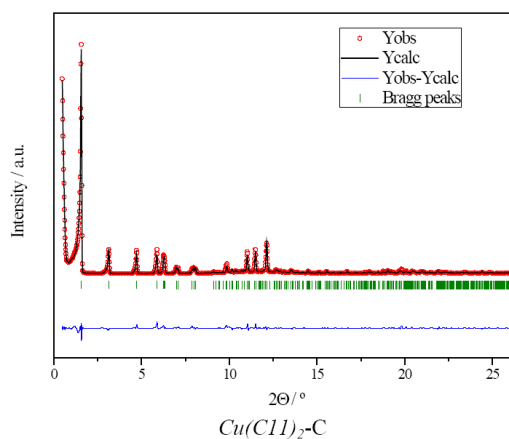
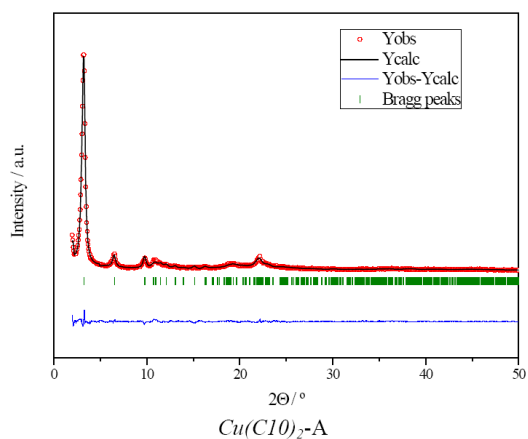
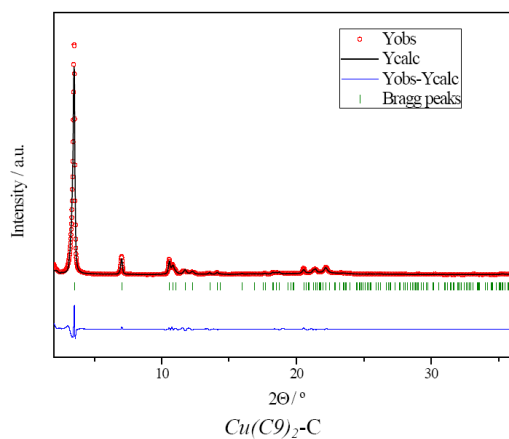
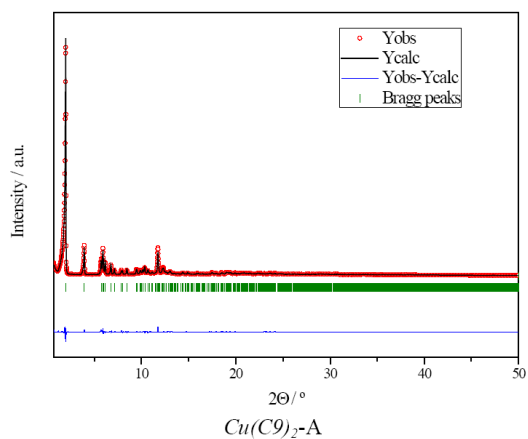
Crystal data	<i>Cu(C8)₂</i> polymorph B	<i>Cu(C8)₂</i> polymorph A
formula	CuC ₁₆ H ₃₀ O ₄	CuC ₁₆ H ₃₀ O ₄
<i>Mr</i> (g·mol ⁻¹)	349.95	349.95
cell setting, space group (no.)	triclinic, P-1 (2)	triclinic, P-1 (2)
<i>a</i> (Å),	5.1934(7)	5.16105
<i>b</i> (Å)	12.7421(7)	8.55806
<i>c</i> (Å)	14.2981(6)	22.17138
α (°)	77.766(7)	84.13147
β (°)	89.88(3)	84.59163
γ (°)	84.315(14)	75.96363
volume (Å ³)	919.96(14)	942.610
Z, D _c (g·cm ⁻³)	2, 1.263	2, 1.233
wavelength (Å)	Cu K α ₁	
temperature (K)	298(2)	
Data collection		
diffractometer	PANalytical XPERT-PRO	
specimen mounting	borosilicate glass capillary	
data collection mode	transmission	
scan mode	2 θ -step scan	
2 θ range (°), step size (° 2 θ)	2-60, 0.017	
Refinement		
Refinement method	full-matrix least-squares on <i>I</i> _{net}	
profile function	pseudo-Voigt with axial divergence asymmetry	
<i>R_p</i> , <i>R_{wp}</i> , <i>R_{exp}</i>	0.0737, 0.1040, 0.0459	
goodness-of-fit	2.26	
no. of parameters	81	
no. of contributing reflections	1354	1403
<i>R_F</i> , <i>R_{Bragg}</i>	0.0649, 0.0762	0.0488, 0.0372
Mass fraction (%)	25.0	75.0
CCDC deposition number	1043532	1043533

Table SI.3

Crystal data	<i>Cu(C9)</i> ₂ Polymorph A	<i>Cu(C9)</i> ₂ Polymorph C	<i>Cu(C10)</i> ₂ polymorph A
formula	CuC ₁₈ H ₃₄ O ₄	CuC ₁₈ H ₃₄ O ₄	CuC ₂₀ H ₃₈ O ₄
<i>Mr</i> (g·mol ^{−1})	378.00	378.00	406.05
cell setting, space group (no.)	triclinic, P-1 (2)	monoclinic, C2/ <i>c</i> (15)	triclinic, P-1 (2)
<i>a</i> (Å),	5.15577(19)	51.386(5)	5.288(7)
<i>b</i> (Å)	8.5361(2)	5.0912(9)	8.443(7)
<i>c</i> (Å)	24.2019(4)	16.5576(15)	27.422(8)
α (°)	91.917(3)	90	83.97(5)
β (°)	95.156(4)	102.744(10)	83.04(12)
γ (°)	104.027(4)	90	78.35(14)
volume (Å ³)	1027.51(5)	4225.0(9)	1186.2(18)
Z, D _c (g·cm ^{−3})	2, 1.222	8, 1.179	2, 1.137
wavelength (Å)	0.8266	Cu K α_1	Cu K α_1
temperature (K)	298(2)	298(2)	298(2)
Data collection			
diffractometer	SpLine (BM25A) at the ESRF, Grenoble	PANalytical XPERT-PRO	
specimen mounting	borosilicate glass capillary		
data collection mode	transmission		
scan mode	2 θ -step scan		
2 θ range (°), step size (° 2 θ)	0.5-50, 0.015	2-90, 0.017	2-90, 0.05
Refinement			
Refinement method	full-matrix least-squares on <i>I</i> _{net}		
profile function	pseudo-Voigt with axial divergence asymmetry		
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} , <i>R</i> _{exp}	0.0295, 0.0410, 0.0250	0.0939, 0.1339, 0.0194	0.60424, 0.0870, 0.0609
<i>R</i> _F , <i>R</i> _{B_{RAGG}}	0.00998, 0.0160	0.0565, 0.0574	1.42
goodness-of-fit	1.64	6.89	12
no. of contributing reflections	3225	2259	4575
no. of parameters	79	22	0.0410, 0.0250
CCDC deposition number	1043534	1043535	1043536

Table SI.4

Crystal data	<i>Cu(C11)₂</i>	<i>Cu(C12)₂</i>	<i>Cu(C13)₂</i>	<i>Cu(C14)₂</i>	<i>Cu(C15)₂</i>	<i>Cu(C16)₂</i>
formula	CuC ₂₂ H ₄₂ O ₄	CuC ₂₄ H ₄₆ O ₄	CuC ₂₆ H ₅₀ O ₄	CuC ₂₈ H ₅₄ O ₄	CuC ₃₀ H ₅₈ O ₄	CuC ₃₂ H ₆₂ O ₄
<i>Mr</i> (g·mol ⁻¹)	434.11	462.17	490.22	518.27	546.33	574.38
cell setting,	monoclinic,	monoclinic,	monoclinic,	monoclinic,	monoclinic,	monoclinic,
space group	<i>C2/c</i> (15)	<i>C2/c</i> (15)	<i>C2/c</i> (15)	<i>C2/c</i> (15)	<i>C2/c</i> (15)	<i>C2/c</i> (15)
<i>a</i> (Å),	60.548(3)	65.8430(14)	69.882(5)	75.350(6)	79.387(4)	84.824(7)
<i>b</i> (Å)	5.06398(18)	5.06060(19)	5.0541(4)	5.0492(4)	5.0498(6)	5.0419(5)
<i>c</i> (Å)	16.2467(5)	16.2296(4)	16.1692(8)	16.1043(9)	16.0841(10)	16.0537(9)
β (°)	96.850(4)	97.383(4)	92.920(7)	94.164(8)	90.340(11)	90.966(9)
volume (Å ³)	4945.9(3)	5363.0(3)	5703.4(7)	6110.9(8)	6447.9(9)	6864.7(9)
<i>Z</i> , <i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	8, 1.166	8, 1.145	8, 1.142	8, 1.127	8, 1.126	8, 1.112
wavelength (Å)	0.8266	0.7784				
temperature (K)	298(2)					
Data collection						
diffractometer	SpLine (BM25A) at the ESRF, Grenoble					
specimen mounting	borosilicate glass capillary					
data collection mode	transmission					
scan mode	2θ-step scan					
2θ range (°),	0.6-50, 0.015	0.6-30, 0.015				
step size (° 2θ)						
Refinement						
Refinement method	full-matrix least-squares on <i>I_{net}</i>					
profile function	pseudo-Voigt with axial divergence asymmetry					
<i>R_p</i> , <i>R_{wp}</i> , <i>R_{exp}</i>	0.0537	0.0530	0.0735	0.0699	0.0827	0.0804
<i>R_F</i> , <i>R_{Bragg}</i>	0.0786	0.0709	0.1114	0.1083	0.1298	0.1274
	0.0666	0.0303	0.0446	0.0455	0.0435	0.0323
goodness-of-fit	3.22	1.76	2.89	2.55	3.32	3.55
no. of contributing reflections	3240	995	953	1167	1224	1159
no. of parameters	47	66	58	63	59	60
CCDC deposition number	1043537	1043538	1043539	1043540	1043541	1043542



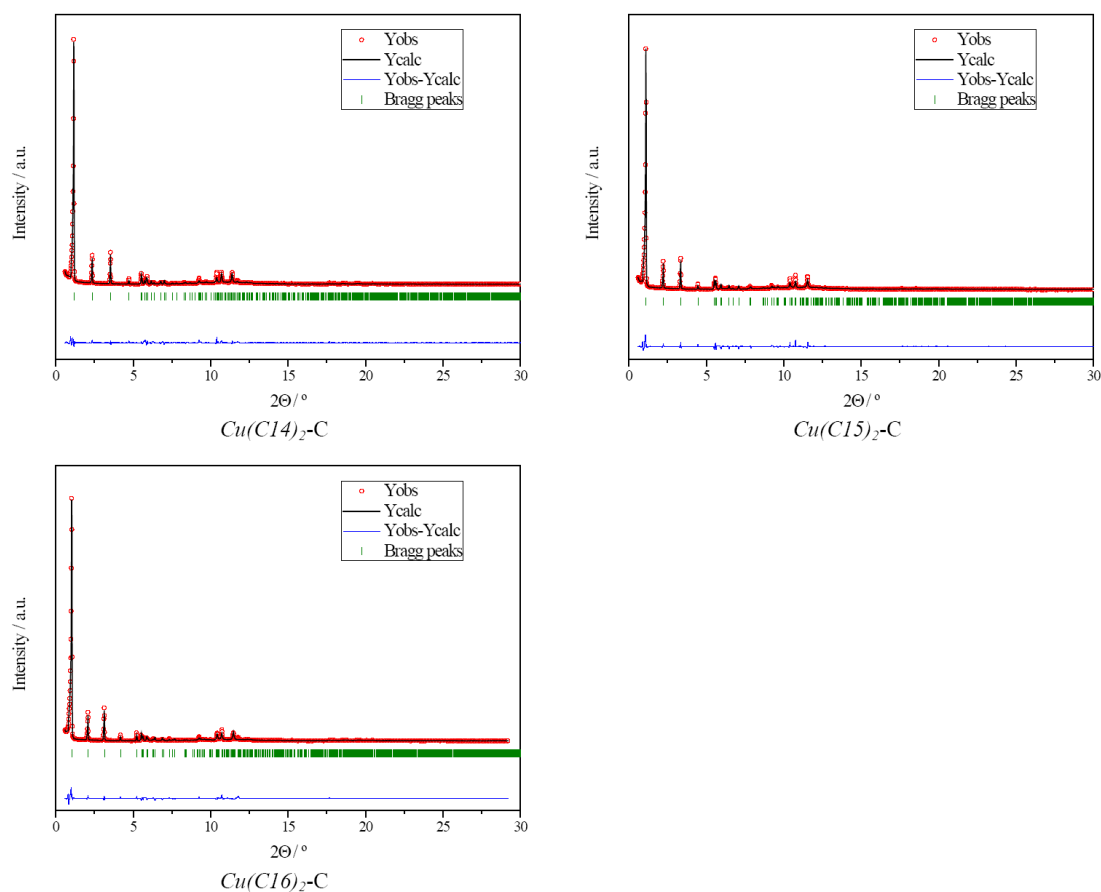


Figure SI.1 Rietveld refinement for $Cu(C9)_2-A$, $Cu(C9)_2-C$, $Cu(C10)_2-A$, $Cu(C11)_2-C$, $Cu(C12)_2-C$, $Cu(C13)_2-C$, $Cu(C14)_2-C$, $Cu(C15)_2-C$ and $Cu(C16)_2-C$

3.- Morphologies of polymorphs A and B of $Cu(C8)_2$ by SEM

Scanning electron microscopy (SEM). Images were acquired with a JSM 6335F microscope (cold field-emission gun), operating at 10 kV of acceleration voltage and 15 mm of working distance. The microscope is equipped with an Oxford X-max detector for EDS analysis.

The mixture of polymorphs A and B obtained for $Cu(C8)_2$ was studied by SEM. Different crystal morphologies were observed: platelets and laths. The theoretical

morphology of both polymorphs was calculated using the Bravais, Friedel, Donnay and Harker (BFDH) algorithm (included in the *Mercury* program).³ The predicted crystal habits coincide with the morphologies observed, being ribbon and lath-like for polymorph A and B, respectively (see Figure SI. 2)

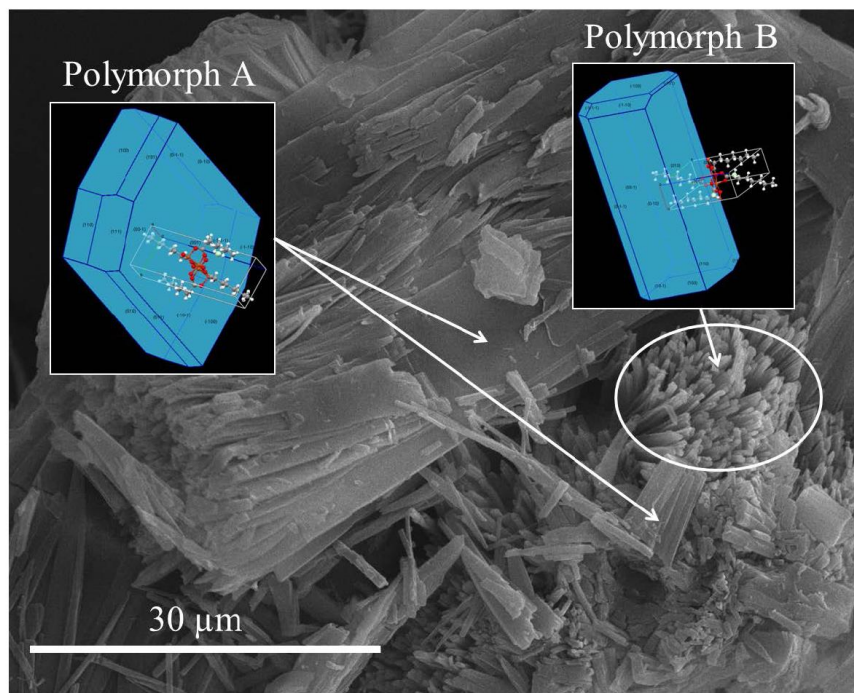


Figure SI.2 SEM image taken in the mixture of polymorphs of $\text{Cu}(\text{C8})_2$, where the different morphologies are observed and assigned to each of them.

4.- Calculated Densities from crystallographic data.

The densities diminish asymptotically to the paraffin density with increasing the alkyl chain number of carbons, because the amount of copper(II) and carboxylate ions remain constant per unit cell, while the space occupied by the alkyl chain increases with its length. On the other hand, in members with $n = 8$ and 10, the density of polymorph B is higher than polymorph A, because the aggregation of the later is less compact.

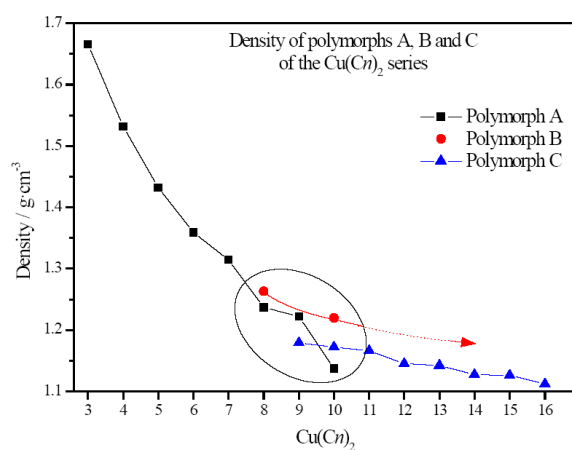


Figure SI.3 Variation of density in function of alkyl chain length.

5.- Bilayered spacing (*00l* spacing) of polymorphs A and C vs number of carbons.

The alkyl chain packing, parallel (polymorph C) and crossed (polymorph A), make these polymorphs to show different *00l* *d*-spacings, although both are lamellar. Thus, the linear relationship of this spacing with respect to the number of C atoms shows a step from polymorph A to C

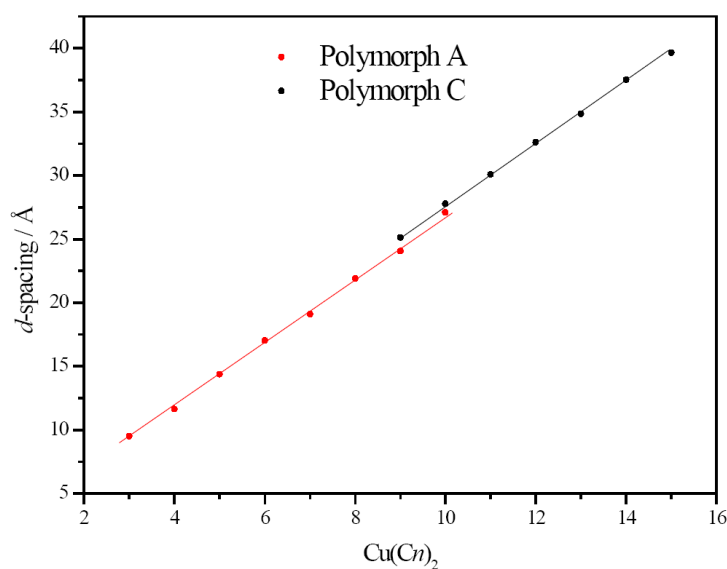


Figure SI.4 *00l* *d*-spacing of copper(II) alkanoates, corresponding to (*00l*) for polymorphs A (*P-1*) and (*002*) for polymorphs C (*C2/c*).

6.- Thermal Analysis (DSC and TGA) of the $\text{Cu}(\text{Cn})_2$ members from $7 \leq n \leq 16$

a) DSC

Thermograms showing the transition (melting process and *endoexo* effect) are given in the article (Figure 7). The pyrolysis process was also studied by DSC (Figure SI.5), using special high pressure pans (blowing nitrogen to seal them).

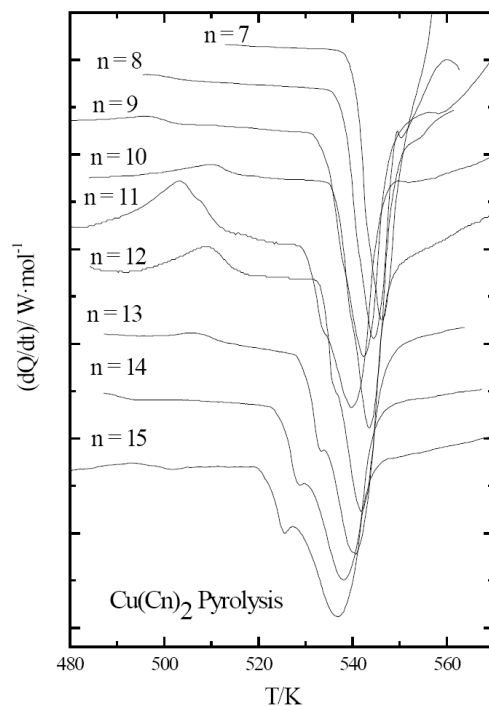


Figure SI.5 DSC thermograms of the $\text{Cu}(\text{Cn})_2$ members from $7 \leq n \leq 15$, register at $\text{HR} = 5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, showing pyrolysis, preceded in some cases of an exothermic peak and a small shoulder pointing to a two steps mechanism.

b) TGA

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using an SDT (simultaneous DSC and TGA) model Q-600 apparatus of TA Instruments, registered at a heating rate of $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, with $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of pure nitrogen gas purge.

In figure SI.6, the TGA thermograms for all the members studied are shown, where a two steps mechanism is observed, the same that appears in figure SI.5c), as a shoulder previous to the big endothermic peak.

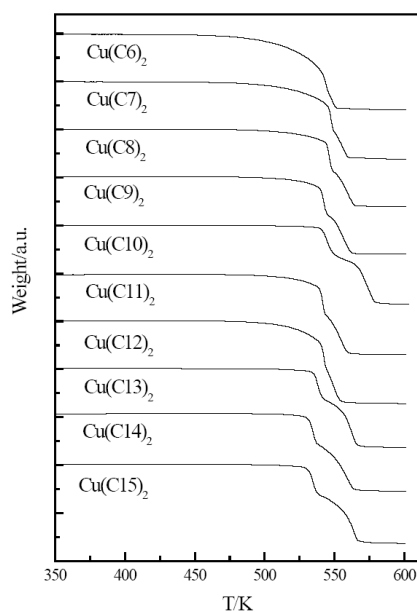


Figure SI.6 TGA curves of $\text{Cu}(\text{Cn})_2$ showing the two steps of mass loss: the first step corresponds to the CO_2 loss, and the second one, to the cracking of the paraffins and olefins formed.

6.- Thermal data of the Cu(Cn)₂

Table SI.5 Thermal functions of the phase transitions of Cu(Cn)₂, measured by DSC. A: recrystallized in heptane; C: synthesized in water. Purities determined by DSC in the fusion to the liquid crystal phase are included.

<i>n</i> / <i>poly.</i>	% Pur.	T / K					ΔH / kJ·mol ⁻¹				ΔS / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹			
		SIII- II Tss	SII-I Tss	Fus. Tf	Decompos.		SIII- SII	SII- SI	Fus.	Melt. Proc.	SIII- SII	SII- SI	Fus.	Melt. Proc.
					Td ₁	Td ₂								
*3/A	**	—	421.6	—	—	519.6	—	5.200	—	5.20		12.33	-	12.33
*4/A	99.98	395.0	422.9	473.1	—	542.2	8.273	1.369	3.21	12.85	20.94	3.24	5.92	30.10
*5/A	99.76	—	—	391.0	—	537.7	—	—	18.35	18.35	—	—	31.99	31.99
*6/A	99.43	—	—	363.3	—	518.7	—	—	17.63	17.63	—	—	48.53	48.53
7/A	99.50	—	—	364.9	—	540.7	—	—	25.32	25.32	—	—	69.39	69.39
8/A	98.94	—	—	357.1	538.1	538.2	—	—	29.08	29.08	—	—	81.43	81.43
9/A	97.72	—	—	361.7	535.7	536.3	—	—	34.70	34.70	—	—	95.94	95.94
10/C	99.26	—	—	382.1	536.7	537.4	—	—	31.29	31.29	—	—	81.89	81.89
11/C	98.82	—	—	381.7	530.0	530.4	—	—	35.00	35.00	—	—	91.70	91.70
12/C	98.82	—	—	386.0	533.4	534.1	—	—	38.68	38.68	—	—	100.2	100.2
13/C	98.57	—	—	387.1	529.2	530.1	—	—	45.57	45.57	—	—	117.7	117.7
14/C	98.78	—	—	390.5	525.6	526.3	—	—	49.40	49.40	—	—	126.5	126.5
15/C	98.71	—	—	389.2	522.0	524.0	—	—	55.67	55.67	—	—	143.0	143.0
16/C	98.94	—	—	391.3	—	—	—	—	64.90	64.9	—	—	165.9	165.9

* reference ⁴

** not determined because fusion and decomposition happened simultaneously

It is worth noting that purities were determined by DSC in the first heating on the fusion peak and should be considered as minimum purity values. Taken into account the small size of crystallites in some samples (specially in the longer members of the series), which causes a T depression and slight deformation of the peaks, the purity is expected to be higher than the given values.

7.- Step-wise melting process: the CH₂ contribution.

The *step-wise* melting process, consisting in all the transformations taking place in the members of a series from the ordered crystal near 0 K until the isotropic liquid, is very simple for this series: crystal \rightarrow HDLC \rightarrow decomposition, because no transition is expected to exit bellow -90°C, temperature above which all the members were explored. There are many studies of this process in the literature (e. g., *TlCn*,⁵ *Pb(Cn)*₂^{6,7}), even the Cu(Cn)₂ series have been studied by other authors.⁸ The values of $\Delta_{\text{total}}H$ and $\Delta_{\text{total}}S$ for each member of the series from table SI.5 were represented vs nC in Figure SI.7a) y b), respectively. The two slopes (one for short members-polymorph A- and the other for the larger ones-polymorph C) are summarized in table SI.6, and represent the twice as much corresponding contributions per CH₂ group to this step-wise melting process, because the increment of the number of carbons is of 2 carbons from one member to the next one), providing that the alkyl chains do not contribute to the enthalpy and entropy of the *clearing* transition ($\Delta_{\text{clearing}}H$, and $\Delta_{\text{clearing}}S$).

Table SI.6 CH₂ enthalpic and entropic contribution to the step-wise melting process in the copper(II) alkanoates series.

Polymorph	$\Delta_{\text{CH}_2}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{CH}_2}S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
A	2.3±0.4	7.0±0.9
C	2.5±0.2	6.0±0.7

The theoretical CH₂ entropic contribution should be $\Delta S(\text{CH}_2) = R \ln \Omega = 9.13 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, in the classic limit, when the CH₂ microstates had reached the value of $\Omega = 3$ (alkyl chains completely melted). This means that the alkyl chains in the CDLC are not yet melted when the compound starts to decompose.

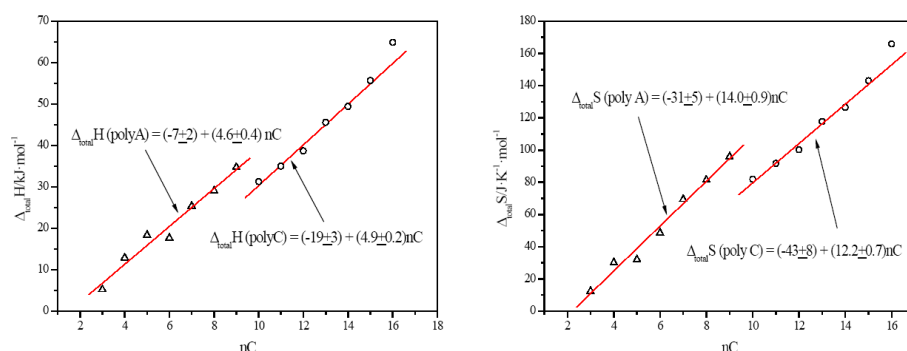


Figure SI.7 $\Delta_{\text{total}}H$ and $\Delta_{\text{total}}S$ vs nC for the *step-wise melting process* of the copper(II) alkanoates series.

The CH₂ group enthalpic and entropic contributions can be estimated as a half of the corresponding slopes and are given in table SI.6.

Table SI.7 ΔH and ΔS contributions per CH₂ group for different hydrocarbon chain systems.

Compounds	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ref.	Remarks
Copper(II) Alkanoates	$(2.4 \pm 0.6)^*$	$(6 \pm 2)^*$	This Work	Crystal \rightarrow CDLC \rightarrow decomposition
	2.74	—	8	Solid \rightarrow solid \rightarrow only first fusion (not clearing)
Thallium(I) alkanoates	4.3 ± 0.2	11.6 ± 0.8	5	Several solid-solid transitions and “gradual enhancement of the lattice heat capacity” $\rightarrow S_mLC \rightarrow IL$
Lead(II) alkanoates	4.8 ± 0.8	12.1 ± 0.1	6	Solid \rightarrow rotator face $\rightarrow S_mLC \rightarrow IL$
	4.82	9.15	7	Solid \rightarrow solid, fusion, and clearing
Alkanes	4.0 ± 0.1	10.8	9	Fusion and solid-solid transitions
Alkanoic acids	-	10.4	10	Fusion and solid-solid transitions
Polyethylene	4.10	9.9	11	Melting

8.- Melting point and enthalpy of fusion depressions.

There are other interesting aspects to be pointed out in this *endoexo* effect. For this purpose, Cu(C9)₂ studies will be used as an example of what happen in the other members of the series (see figure SI.8). It is very well known that the melting point and its fusion enthalpy are size-depending of particles, diminishing with decreasing the size

of the crystals. These points have been studied thoroughly, either experimentally^{12,13} or by modelling.^{14,15} In order to prove if this happens in the copper(II) alkanoates series, several thermograms on the same sample of $\text{Cu}(\text{C9})_2$ were obtained changing the cooling rate each time, from 5.0 to 0.1 K/min, however the heating rate was always maintained the same at 5 K/min. In the same graph, thermograms of polymorph A and C (both at the bottom) obtained previously are included also for comparison. From the information shown in this figure, it can be established for this *endoexo* effect, that:

- the slower cooling rate, the higher onset temperature and enthalpy of the endo peak
- it can be deduced that at the zero cooling rate limit (thermal equilibrium conditions), the *endo* peak should be transformed into the polymorph A fusion peak, and, at the same time,
- the fusion peak of polymorph C will disappear,

being in agreement with what is expected, since it is reasonable that the slower the cooling rate is, the more crystallization centers and the smaller size crystals will be formed.

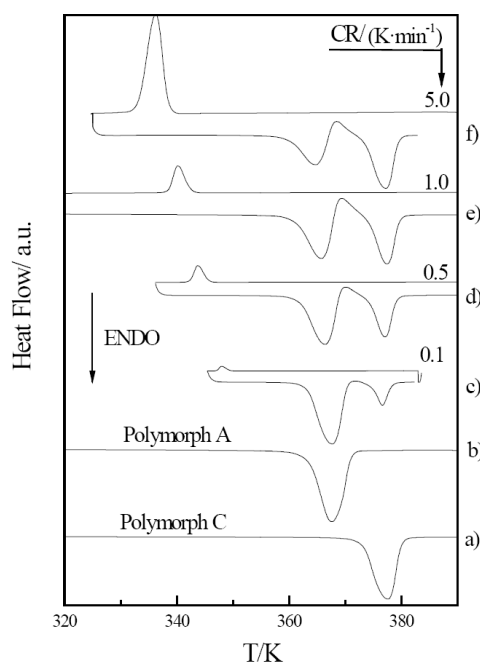


Figure SI.8 $\text{Cu}(\text{C}_9)_2$: a) polymorph C (obtained by thermal treatment (see article paragraph 3.2 and Figure 9); b) polymorph A (recrystallized in heptane); c) to f) CR = cooling rate (specified in the plot) showing the thermograms registered, on heating always, at the same heating rate (HR), of $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Cooling rates are different each time (see text for explanation).

Table SI. 8 Thermal functions read in figure SI.10. Temperatures correspond to *onset* values.

Sample	Cooling rate / $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	T1 / K	T2 / K	$\Delta H1/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta H2/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
From the melt	5.0	86.8	100.2	31.7	48.2
From the melt	1.0	87.9	100.9	46.4	41.0
From the melt	0.5	88.8	101.0	49.8	30.2
From the melt	0.1	90.3	101.4	63.9	13.6
Polymorph A		90.3		81.6	
Polymorph C			100.0		64.7

9.- Endoexo effect by modulated-DSC study

With the aim of understanding more about the endo-exo effect, a modulated DSC study was developed on some members of the copper(II) alkanoate series. In Figure SI.9 the MDSC study for the $\text{Cu}(\text{C}_9)_2$ is shown. In Figure SI.9a, the total, reversing and

nonreversing thermograms are shown for the low crystallinity polymorph A, measured in the “heat-only” mode. The *endoexo* effect appears separate into a reversing fusion followed by a nonreversing crystallization. On the other hand, the fusion of polymorph C appears as it were a combination of two fusions, one reversing and another one nonreversing (about 60% and 40%, respectively). Since the fusion of polymorph C is monotropic, a modulated second heating was not possible to carry out to isolate the reversing fusion.

Moreover, it is important to note that no glass transition was observed that could be hidden underneath the *endoexo* effect, as it happen in linear covalent copolymers (PET,¹⁶⁻¹⁸ PEN,¹⁶ PS,¹⁹ or textile fibers^{20,21}), where it was described as *enthalpic relaxation-cold crystallization*., and a hidden glass transition observed. This points to that, even when all of them are either covalent or coordination linear polymers, the *endoexo* effect nature of the copper(II) alkanoates series is not the same. In Figure SI.9b, the MDSC results, measured in conventional mode for a Cu(C9)₂ polymorph C sample (obtained by the thermal method described above) is shown. The so low starting temperature (260 K) of this thermogram was established with the aim of finding whether or not a glass transition could exist at low temperatures. The monotropic fusion of polymorph C appears far from the other two *endo-exo* components (and at higher temperature), one reversing and other nonreversing, similarly to what happened in Figure SI.9a, but with much lower proportion of the non-reversing component.

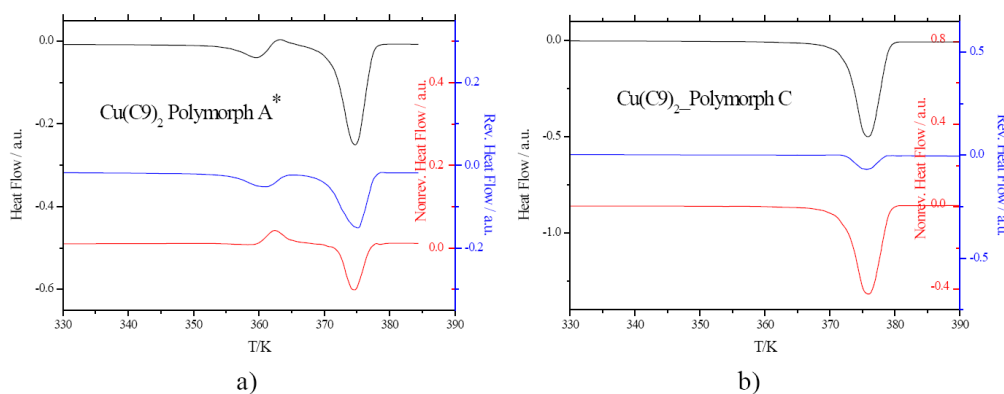


Figure SI.9 Modulated DSC thermograms for $\text{Cu}(\text{C9})_2$. a) Sample of low crystallinity polymorph A*; modulate conditions: heat-only mode, $\text{HR} = 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, period = 120 s, and amplitude = $\pm 0.318 \text{ K}$. b) Sample polymorph C; modulate conditions: conventional mode (heat-cooling), $\text{HR} = 2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, period = 60 s, and amplitude = $\pm 1 \text{ K}$ (for explanations see text).

For polymorph C of $\text{Cu}(\text{C14})_2$, the modulated-DSC study (see Figure SI.10) was developed under the same modulation conditions as for $\text{Cu}(\text{C9})_2$. The total, reversing and nonreversing curves are shown in Figure SI.10: a) in the first heating on a polymorph A sample (from crystallization in n-heptane), where the only transitions seen can be considered practically nonreversing; b) and c) are both second (or next) heatings and show a different behavior, depending on the cooling rate. At $1.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, polymorph C was obtained again. If the melt is quenched with liquid N_2 , low crystallinity polymorph C is formed instead (it behaves similarly to $\text{Cu}(\text{C9})_2$): low crystallinity polymorph C appears, showing a small *endoexo* effect, that transforms into polymorph C.

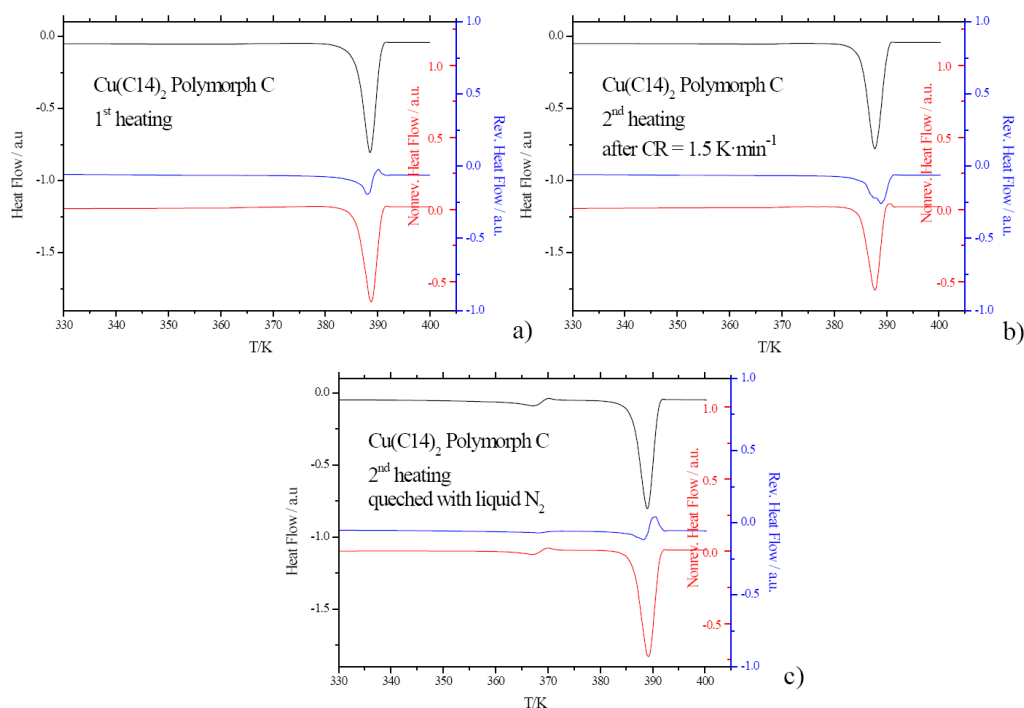


Figure SI.10 Modulated DSC thermograms for $\text{Cu}(\text{C14})_2$ (see text for explanations). modulate conditions: heat-only mode, $\text{HR} = 1.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, period = 60 s, and amplitude = $\pm 0.24 \text{ K}$. a) first heating; b) second heating after cooling at $1.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; and c) after being quenched with liquid N_2 . Note that in the last case only, in extreme quenching conditions, a low crystallinity polymorph C is formed.

10.- Endoexo effect by FTIR spectroscopy

Figure SI.11 shows the evolution with temperature (from 298 K to 393 K) of the infrared spectra in the carboxylic region for the $\text{Cu}(\text{C14})_2$ polymorph C. As it can be observed the number of bands remains constant until reaching the LC phase.

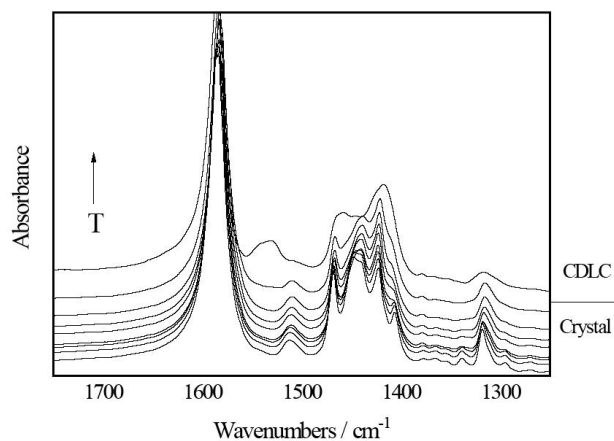


Figure SI.11 $\text{Cu}(\text{C14})_2$ polymorph C spectra in the carboxylate stretching region in function of temperature.

11.- Thermodiffractograms of some members of $\text{Cu}(\text{Cn})_2$

$\text{Cu}(\text{Cn})_2$ with $n \leq 7$. 2nd Heating:

1) polymorph A; 2) polymorph A melts into CDLC. (Figure SI.12)

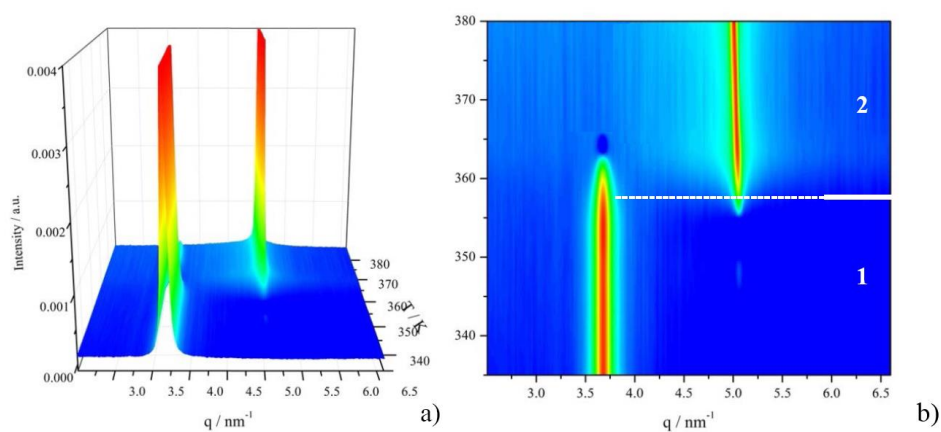


Figure SI.12 3D (a) and 2D (b) representation of the thermodiffractograms for low q values, corresponding to the second heating (after melted) of $\text{Cu}(\text{C6})_2$.

Cu(C9)₂ 2nd Heating:

1) polymorph A* (low crystallinity); 2) polymorph A* start to melt into CDLC (metastable); 3) crystallization into polymorph C; 4) polymorph C melts into CDLC. .

(Figure SI.13)

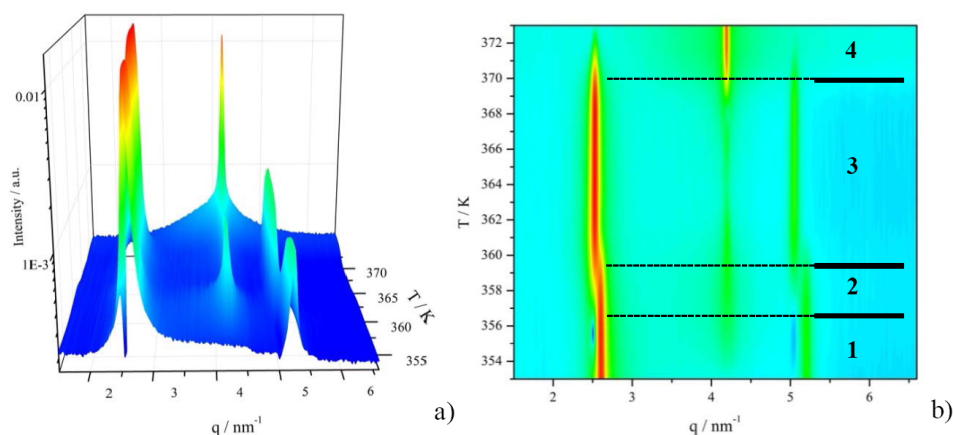


Figure SI.13 3D (a) and 2D (b) representation of the thermodiffractograms for low q values, corresponding to the second heating (after melted) of $\text{Cu}(\text{C9})_2$.

Cu(C12)₂, Cu(C14)₂. 2nd Heating:

1) polymorph C* + B* (low crystallinity); 2) polymorph A melting and forming C; rearrangement of polymorph B; 3) polymorph B melting into CDLC; part of the LC crystallizes into polymorph C; 4) polymorph C melts into CDLC. (Figure SI.14)

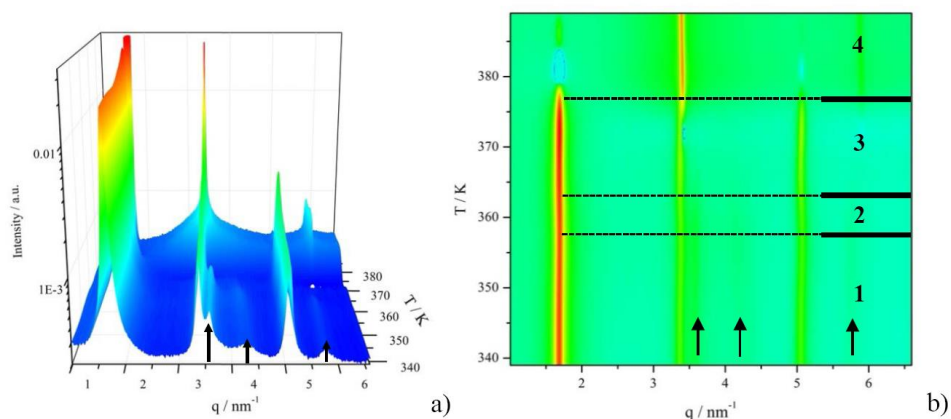


Figure SI.14 3D (a) and 2D (b) representation of the thermodiffractograms for low q values, corresponding to the second heating (after melted) of $\text{Cu}(\text{C14})_2$. Peaks of polymorph B indicated with arrows.

$\text{Cu}(\text{C11})_2$, $\text{Cu}(\text{C13})_2$, and $\text{Cu}(\text{Cn})_2$ with ($n \geq 15$) 2nd Heating:

1) polymorph C* (low crystallinity); 2) polymorph C* starts to melt and forms C; 3) polymorph C (higher crystallinity); 4) polymorph C melts into CDLC. (Figure SI.15)

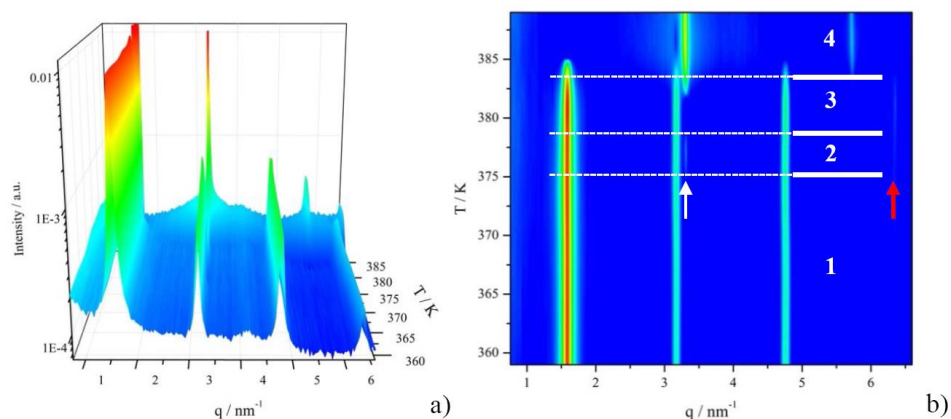


Figure SI.15 3D (a) and 2D (b) representation of the thermodiffractograms for low q values, corresponding to the second heating (after melted) of $\text{Cu}(\text{C15})_2$. 1st peak of CDLC and 2nd of polymorph C indicated with white and red arrow, respectively.

12.- Calculation of the discs thickness in the crystals and in the CDLC phase

Disc thickness in the crystal phase.

Table SI.9 Crystallographic data of Cu(Cn)₂ members, from 3 to 16 C atoms.

Polymorphs A	Cu(C3) ₂	Cu(C4) ₂	Cu(C5) ₂	Cu(C6) ₂	Cu(C7) ₂	Cu(C8) ₂	Cu(C9) ₂	Cu(C10) ₂
Coordination parameter / Å	5.190	5.162	5.178	5.154	5.170	5.161	5.153	5.288
Tilt paddle-wheel / °	30.61	29.30	29.01	28.72	28.70	27.17	28.74	29.25
Disc thickness / Å	4.467	4.502	4.528	4.520	4.535	4.592	4.518	4.614

Polymorphs B	Cu(C8) ₂	Cu(C10) ₂
Coordination parameter / Å	5.193	5.204
Tilt paddle-wheel / °	25.48	29.07
Disc thickness / Å	4.688	4.548

Polymorphs C	Cu(C9) ₂	Cu(C10) ₂	Cu(C11) ₂	Cu(C12) ₂	Cu(C13) ₂	Cu(C14) ₂	Cu(C15) ₂	Cu(C16) ₂
Coordination parameter / Å	5.091	5.076	5.064	5.060	5.054	5.049	5.050	5.042
Tilt paddle-wheel / °	28.49	27.93	25.82	27.63	28.87	27.95	28.24	27.72
Disc thickness / Å	4.474	4.485	4.558	4.483	4.426	4.460	4.449	4.463

Disc thickness (average): 4.52 ± 0.07 Å

Disc thickness in the CDLC phase. (From reference 1b of the article or 22 here) The intercolumnar distance D (which corresponds to the *a* parameter a the hexagonal unit cell) was calculated from the profile matching in this phase for the members of the series. From these data, taken at 413 K, the stacking period of the columnar mesophase (*h*), that is, the thickness of the discs formed by the *paddle-wheel* units, can be

estimated. The overall volume of the binuclear complex in the copper(II) alkanoates, V , can be calculated by this equation: ^{Error! Bookmark not defined.b}

$$V = (\sqrt{3}/2)hD^2 = V_a + 4nV_p$$

where n is the number of carbon atoms, V_a is the volume of the polar core and V_p is the volume of a methylene group. Differentiating with respect to n , a simpler relation is obtained:

$$h = 8V_p/\sqrt{3}(dD^2/dn)$$

It was found that V_p has a constant value at a given temperature, independent of the type of mesophase and of the chain length: 28.8 \AA^3 at 413 K.²³ On the other hand, (dD^2/dn) can be calculated as the slope of the linear relationship between D^2 and n , and a value of 30.2 ± 0.4 is obtained (see Figure in SI.16). Thus, the value of h obtained from this equation is $4.41 \pm 0.06 \text{ \AA}$, which is slightly smaller than the one calculated by Abied *et al.* (4.68 \AA).²² It is worth noting that in the diffraction patterns of the CDLC phase, a diffuse band at 4.50 \AA is observed, which corresponds to the c parameter of the hexagonal unit cell (see Figure 14a of the article). The profile matching of the patterns with a hexagonal cell gave a value of c of $4.49 \pm 0.13 \text{ \AA}$, in fair agreement with value obtained for h .

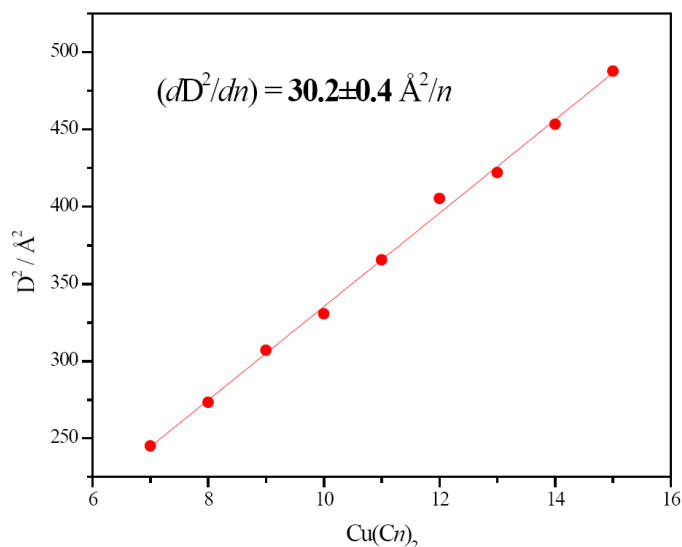


Figure SI.16. Square of the intercolumnar distance, D , at 413 K, for different members of the $\text{Cu}(\text{C}_n)_2$ series.

13.- Optical microscopy

To identify the nature of the phases (solid, liquid crystal, or liquid), a Carl Zeiss-Jena polarizing optical microscope, model Zeiss Jenalab pol-30-G0527, coupled to a digital camera, Nikon Coolpix-5400, and equipped with a LINKAM hot stage, model THMS600, connected to a LINKAM programmable temperature-controller, model TMS94, was used.

It was not possible to observe textures upon cooling from the isotropic melt in any of the copper (II) alkanoates studied because all of them decompose previously to their clearing point, several degrees higher than their first fusion. But, the method, described for the first time in reference 24, that consists in preparing mixtures of the copper(II) alkanoates and each corresponding acid and to heat it until a temperature the melting point of the salt, where the developable domains start to appear homotropically, to

grow, and to bend (see figure SI.17 where developable domains for copper(II) pentanoate are shown).

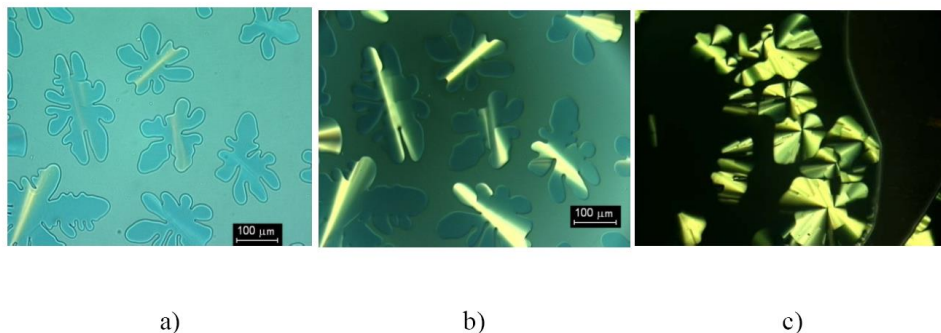


Figure SI.17. Polarizing light microscope observations on a mixture of copper (II) pentanoate and pentanoic acid, at a molar fraction of about 0.80: a) homeotropic hexagonal developable domain, at $T = 364.6$ K, and polars decrossed by 20° ; b) the same preparation crossed polars showing developable domains curved due to the splay homeotropic *catenae*, at $T = 368.1$ K; and c) a thin droplet of the discotic hexagonal phase showing the appearance of numerous disclination lines (same temperature), with the geometry of half-developable domain (the columns are partly along volutes, partially straight).²⁵

14.- SAXS data for some members of the $Cu(Cn)_2$ series

A broad peak is observed approximately at the same q value (0.50 nm^{-1}) for all the compounds in the CDLC phase in the SAXS measurements. The feature also appears in the high molar fractions of the $Cu(C10)_2 - HC10$ system. This q value corresponds to a characteristic distance of 125 \AA . This peak is not observed in the crystalline phase.

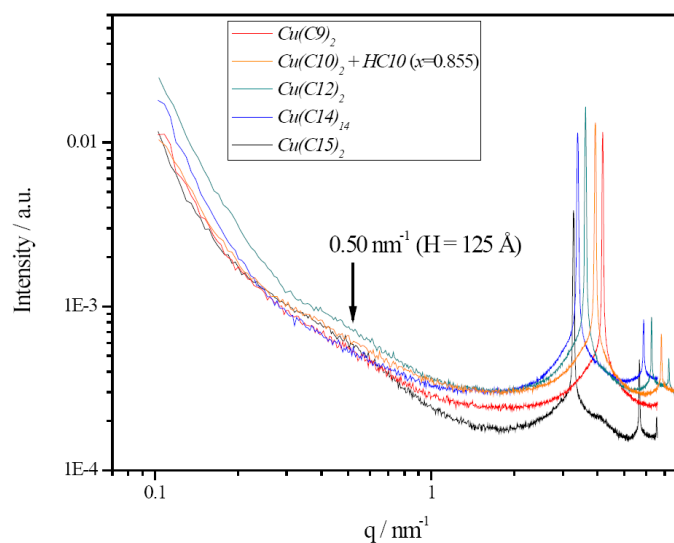


Figure SI.18. SAXS curves for CDLC phases of $\text{Cu}(\text{C9})_2$, $\text{Cu}(\text{C12})_2$, $\text{Cu}(\text{C14})_2$, $\text{Cu}(\text{C15})_2$, and for the mixture of $\text{Cu}(\text{C10})_2 - \text{HC10}$ with a composition of $x = 0.855$.

15.- Some considerations on the d -spacings of $\text{Cu}(\text{C10})_2$ -A calculated in reference 18

The same powder diffractograms in function of temperature, taken in the first heating of the sample recrystallized in heptane and used to calculate the three d -spacings of polymorph A in our publication on copper(II) decanoate²⁶ (see figure 7 of this reference), were used here to build up the 3D plot of Figure SI.19. In the inset, the conversion from the low crystallinity polymorph A (the same then and now) to polymorph C can be seen, at around 360 K, corresponding to the beginning of the *endoexo* effect.

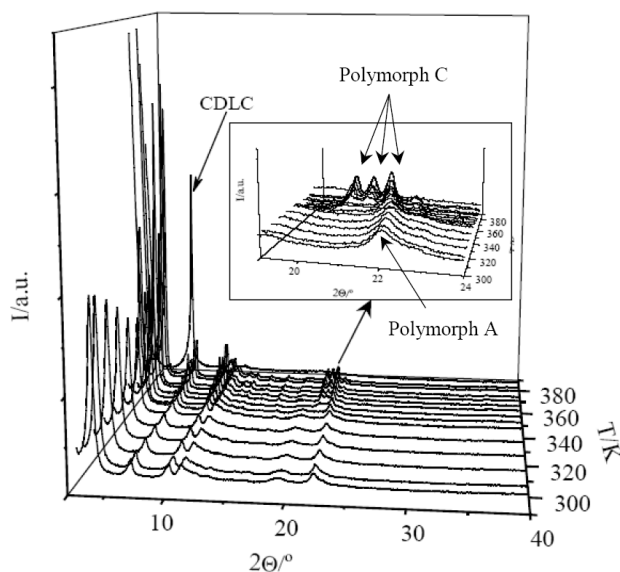


Figure SI.19. Diffractograms of $\text{Cu}(\text{ClO})_2$ polymorph A as a function of temperature (as they appeared in reference 26).

Since the existence of polymorph C was then still unknown, all of the *d-spacings* in the plot of figure 7 for polymorph A should be recalculated on the basis of this new polymorph, only in the range from 360 K to the fusion temperature to the mesophase. Actually, the *paddle-wheel* coordination *d-spacing* should remain invariable, and the other two (the polymorph C cell parameters are roughly the double of the polymorph A ones) would be only slightly affected.

16.- References

- (1) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2008**, *64*, 112-122.
- (2) a) Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B* **1993**, *192*, 55-69; b) Rodríguez-Carvajal, J. *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter* **2001**, *26*, 12.
- 3 Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466-470.
- (4) Cheda, J. A. R.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Gargani, S.; Ferloni, P, *Liquid Crystals* **2004**, *31(1)*, 1-14.
- (5) Cheda, J. A. R ; M. I. Redondo, M. I.; García, M.V.; López de la Fuente, F. L.; Fernández Martín, F.; Westrum, Jr., E. F. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111(8)*, 3590-3598.
- (6) Sánchez Arenas, A.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R.; Roux, M. V.; Turrion, C. *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 431-441.
- (7) a) Amorim da Costa, A. M.; Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. C. G.; Teixeira-Dias, J. J. C.C.; Bazuin, G.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Blackmore, E.; Tiddy, G. J. T.; Turner, D. L. *Liq. Cryst.* **1986**, *1*, 215-226. b) Bazuin, C. G.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Amorim da Costa, A. M.; Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. G. C.; Teixeira-Dias, J. J. C.; Blackmore, E.; Tiddy, G. J. T. *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 1655- 1670.
- (8) H. Abied, H.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Weber, P.; Giroud-Godquin, A. M.; Marchon, J. C. *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 269-279.
- (9) a) Espeau, P.; Robles, L.; Mondieig, D.; Haget, Y.; Cuevas-Diarte, M. A.; Oonk, H. A. J. *J. Chim. Phys.* **1996**, *93*, 1217-1238; b) Bondi, A. *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 565-580.

-
- (10) a) Schaake, R. C. F.; van Miltenburg, J. C.; de Kruif, C. G. *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14*, 763-769. b) Schaake, R. C. F.; van Miltenburg, J. C.; de Kruif, C. G. *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14*, 771-778.
- (11) a) Wunderlich, B. and Czornj, G. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 1905-1912. b) Nagle, J. F. and Goldstein, M. *Macromolecules* **1985**, *18*, 2643-2652.
- (12) Jackson, C.L.; McKenna, G. B. *J Chem Phys* **1990**, *93*(12), 9002–11.
- (13) Zhang , M.; Efremov , M.; Schiettekatte , F.; Olson , E.; Kwan , A.; Lai , S.; Wisleder , T.; Greene , J.; Allen , L. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10548-10557.
- (14) a) Jiang, Q.; Shi, H. X.; Zhao, M. *Acta Mater.* **1999**, *7*, 2109–2112; b) Jiang, Q.; Yang, C. C.; Li, J.C. *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 1019–1021; c) Liang, L. H.; Zhao, M.; Jiang, Q. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 1843-1845; d) Jiang, Q.; Li, J.C.; Chi, B.Q., *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 551–554.
- (15) Hasa, D.; Voinovich, D.; Perissutti, B.; Grassi, G.; Fiorentino, S.; Farra, R.; Abrami, M.; Colombo, I.; Grassi, M. *Eur J Pharm Sci* **2013**, *50*, 17–28. (Review article).
- (16) Cañadas, J.C.; Diego, J.A.; Sellarés, J. Mudarra, M.; Belana, J. *Polymer* **2000**, *41*, 8393-8400.
- (17) Lu, X.F.; Hay, J. N. *Polymer* **2001**, *42*, 8055-8067.
- (18) Yoshii, T.; Yoshida, H.; Kawai, T. *Thermochim. Acta* **2005**, *431*, 177–181.
- (19) Xu, H.; Cebe, P. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2797-2806.
- (20) Shuren, F.; Qun, T. *J. Therm. Anal.* **1991**, *37*(10), 2313-2324.

-
- (21) Manich, A. M.; Maillol, J.; Cayuela, D.; Gacén, J.; Castellar, M. D. de; and Ussman, M. *Fiber. Polym.* **2007**, *8*(5), 512-519.
- (22) Abied, H.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Weber, P.; Giroud-Godquin, A. M.; Marchon, J. C.; *Liq. Cryst.* **1987**, *2*(3), 269-279 (this article was reedited: *Liq. Cryst.* **2006**, *33*(11-12), 1249-1254.);
- (23) Guillon, D.; Skoulios, A.; Benattar, J. J. *J. Phys., Paris*, 1986, *47*, 133-138.
- (24) Ramos Riesco, M.; Martínez-Casado, F. J.; Rodríguez Cheda, J. A.; Redondo Yélamos, M. I.; Fernández-Martínez, A.; López de Andrés, S. *Crys. Growth & Des.* **2015**, *15*(1), 497 - 509.
- (25) Kleman M.; Lavrentovich, O. *Soft Matter Physics*. Springer-Verlag New York Inc.; 2003 (p. 3629).
- (26) Ramos, M.; Martínez, F. J.; López-Andrés, S.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Torres, M. R.; Garrido, L.; Cheda, J. A. R *Crys. Growth & Des.* **2008**, *8*(7), 2547-2554.

Artículo 4 (Capítulo 3.1)

(EN VIAS DE PUBLICACIÓN)

Metal alkanoates as nanoreactors: Copper(II) alkanoate polymorphs as selective template nanomatrices of CuO, Cu(OH)₂ and Cu nanoparticles

Miguel Ramos Riesco, Francisco Javier Martínez Casado, José Antonio Rodríguez Cheda, María Isabel Redondo Yélamos, Esteban Urones Garrote, and Sol López de Andrés.

Metal alkanoates as nanoreactors: Copper(II) alkanoate polymorphs as selective template nanomatrices of CuO, Cu(OH)₂ and Cu nanoparticles

Miguel Ramos Riesco,^[a] Francisco Javier Martínez Casado,^{*[b]} José Antonio Rodríguez Cheda,^[a] María Isabel Redondo Yélamos,^[a] Esteban Urones Garrote,^[c] and Sol López de Andrés.^[d]

Abstract: CuO and Cu(OH)₂ nanoparticles were obtained selectively from the lamellar polymorph common to all the copper(II) alkanoates, and the interdigitated one only known for the copper(II) decanoate. These two polymorphs act as different nanoreactor templates in a single-step reaction with a NaOH solution. Moreover, the pyrolysis or oxidation in air at

high temperature from the columnar discotic liquid crystal phase, present in all the members of copper(II) alkanoates above pentanoate, yields to Cu or CuO nanoparticles, respectively. A similar study on a few more metal alkanoates gave a successful nanoparticle formation, showing that the nanotemplate behaviour can be extrapolated to other metal carboxylates.

Introduction

Anionic or cationic organic salts have been considered for a long time an important family of compounds for their amphiphilic nature behaving as surfactants (or soaps) and as thermotropic and lyotropic mesogens.^{1,2} The metal alkanoates form a varied and complex families of anionic organic salts.³ Their structure is usually lamellar (bilayered), alternating ionic metal and carboxylate and lipidic alkyl chain layers, in which chain ends are attracted by Van der Waals forces.^{4,5} Thus, normally, these organic salts favour the formation of lamellar crystals, due to the 2D coordination polymer (CP) structure in the ionic layers. This is the reason why they can be considered metal organic frameworks (MOFs).⁶ Most of them melt to a thermotropic smectic A-like ionic liquid crystal (ILC), and form micelles and lyotropic mesophases in solution.³

There are other metallic series, as the copper(II)⁷ and rhodium(II) alkanoates⁸, that do not form an ionic liquid crystal on melting, but a hexagonal columnar discotic liquid crystal phase (HCDLC). These series show also lamellar crystal structure⁷ at room temperature but the ionic layer is substituted by a coordination complex, or paddle-wheel, as shown in Figure 1a, in the case of the copper(II) alkanoates, Cu(Cn)₂ (where n is the number of carbon atoms of the alkanoate) from now on. The copper atoms form chromophore groups with a square pyramidal coordination (Figure 1b).⁹ The paddle-wheels are connected to each other by a double O...Cu, Cu...O coordination bond, forming a 1D MOF or CP, which is maintained even in the HCDLC phase (Figure 1c), until its decomposition from this mesophase, several degrees above its melting point.

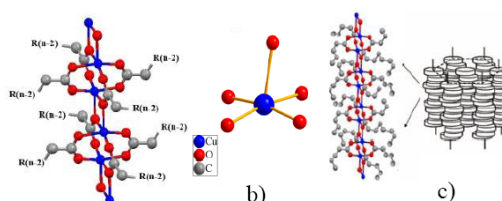


Figure 1. Representations of: a) two paddle-wheels showing the double O...Cu, Cu...O, coordination bond; b) square-pyramidal coordination of Cu(II); c) HCDLC phase in the copper(II) alkanoates

No evidence of H₂O coordination with Cu²⁺ ions as that reported elsewhere¹⁰ was found in any of our copper(II) alkanoate system. The interest for these families of organic salts has increased recently as precursors for the manufacture of ceramic thin films¹¹ and for the synthesis of nanoparticles using lyotropic liquid crystals as nanoreactors.¹² In 2006, copper nanoparticles were

[a] M. Ramos Riesco, Prof. J.A. Rodríguez Cheda, Dr. M. I. Redondo Yélamos,
Dpto Química Física I,
Fac. C. Químicas, Universidad Complutense,
Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain.

[b] Dr F. J. Martínez Casado Corresponding Author
Max IV Laboratory- Lund University
Ole Römers väg 1, 223 63 Lund, Sweden.
Tel: 0046-(0)733350728
E-mail: francisco.martinez@maxlab.lu.se

[c] Dr. E. Urones Garrote,
Centro Nacional de Microscopía Electrónica,
Fac. C. Químicas, Universidad Complutense,
Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain.

[d] Dr. S. López de Andrés
Departamento de Cristalografía y Mineralogía,
Fac. C. Geológicas, Universidad Complutense
Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

Acknowledgements

Partial support of this research by the DGICYT of the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (Project CTQ2008-06328/BQU) is gratefully acknowledged. The authors wish to thank the CAI's (Centros de Asistencia a la Investigación) of XRD and CME of the UCM, and to the the Unidad de Análisis Térmico of the UAM Sidi, for the use of their technical facilities.

Keywords: Copper(II) alkanoates • nanoparticles • nanoreactors • templates • coordination polymers.

- [1] A. M. Giroud-Godquin, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *1485*, 178-180.
- [2] B. Donnio, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 371-394.
- [3] Eds: P. Franzosini, M. Sanesi, *Thermodynamic and Transport Properties of Organic Salts*; Pergamon Press, London **1980**.
- [4] a) V. Vand, T. R. Lomer, A. Lang, *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 214-220; b) T. R. Lomer, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 11-14; c) T. R. Lomer, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 14-17; d) J. H. Dumbleton, T. R. Lomer, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 301-307.
- [5] a) F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, M. V. García Pérez, M. I. Redondo, S. López Andrés, J. A. Rodríguez Cheda, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 12896-12902; b) F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, I. Da Silva, A. Labrador, M. I. Redondo, M. V. García Pérez, S. López-Andrés, J. A. R. Cheda, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10075-10085.
- [6] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001-3004.
- [7] a) Bird, M. J.; Lomer, T. R. *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 242-246; b) T. R. Lomer, K. Perera, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 2912-2913; c) T. R. Lomer, K. Perera, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 2913-2915; d) N. Ghermani, C. Lecomte, C. Rapin, T. Stirmetz, J. Steimmetz, B. Malaman, *Acta Crystallogr. B* **1994**, *50*, 157-160.
- [8] a) A. M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5502-5503; b) M. Ibn-Elhaj, D. Guillon, A. Skoulios, A. M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, *J. Phys. II Fr.* **1992**, *2*, 2197-2206.
- [9] B. Kozlevcar, I., Levan, M., Petric, S. Petricek, O., Roubeau, J., Reedijk, P. Segedin, *Inorg. Chem. Acta* **2004**, *357*, 4220-4230.
- [10] S.-H. Park, Y.-J. Leeb, Y.-D. Huh, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11763-11765.
- [11] J.-C. Grivel, Y. Zhao, X. Tang, P. G. P. A.Pallewatta, A.Watenphul, M. V. Zimmermann, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2014**, *106*, 125-131.
- [12] T. M. Dellinger, P. V. Braun, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2201-2207.
- [13] Y. H. Kim, Y. S. Kan, B. G. Jo, J. H. Jeong, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *445*, 231/[521]-238/[528].
- [14] X. Wen, Y. Xie, C. L. Choi, K. C. Wan, X.-Y. Li, S. Yang, *Langmuir* **2005**, *21*, 4729-4737.
- [15] M. Ramos Riesco, F. J. Martínez Casado, S. López de Andrés, M. V. García Pérez, M. I. Redondo Yélamos, M. R. Torres, L. Garrido, J. A. R. Cheda, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2547-2554.
- [16] J. R. Günter. H.R. Ostwald, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, *3*, 21-26.
- [17] a) Y. Cudennec, A. Lecerf, A. Riou, Y. Gérault, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1988**, *25*, 351-358; b) Y. Cudennec, A. Lecerf, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1471-1474.
- [18] P. Mukerjee and K. J. Mysels *Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems*; *Nat. Stand. Ref. Data Ser*, Nat. Bur. Stand. (U.S.), **1971**, *36*, 227 pages.
- [19] G.H. Du, G. Van Tendeloo, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 64-69.
- [20] D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C.-J. Zhong, *Langmuir* **2007**, *23*, 5740-5745.
- [21] H. Abied, D. Guillon, A. Skoulios, P. Weber, A. M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 269-279.
- [22] a) B. Antic, A. Kremenovic, A. S. Nikolic, M. Stojiljkovic, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12646-12651; b) Z. Cvejic, S. Rakic, A. Kremenovic, B. Antic, C. Jovalekic, P. Colombari, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 908-915; c) P. W. Stephens, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 281-289.

Artículo 5 (Capítulo 3.2)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2011**, *11*, 1021–1032

Anhydrous Lithium Acetate Polymorphs and Its Hydrates: Three-Dimensional Coordination Polymers.

F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, M. I. Redondo, D. Choquesillo-Lazarte, S. López-Andrés, and J. A. Rodríguez Cheda.

Anhydrous Lithium Acetate Polymorphs and Its Hydrates: Three-Dimensional Coordination Polymers

F. J. Martínez Casado,^{*,†,‡} M. Ramos Riesco,[§] M. I. Redondo,[§] D. Choquesillo-Lazarte,[‡] S. López-Andrés,[⊥] and J. A. Rodríguez Cheda[§]

[†]BM16-Laboratori de Llum Sincrotró (LLS), c/o E.S.R.F., 6 rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble, France

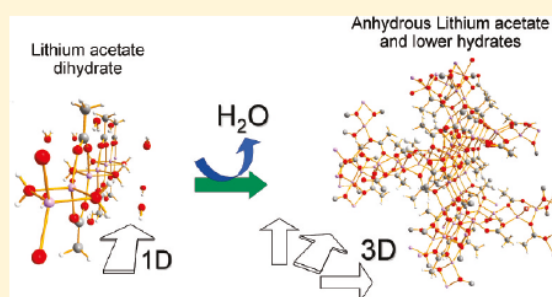
[‡]Laboratorio de Estudios Cristalográficos, IACT-CSIC, Edificio Instituto López Neyra, Avenida del Conocimiento s/n, P.T. Ciencias de la Salud, E-18100 Armilla, Granada, Spain

[§]Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

[⊥]Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: Lithium acetate is a very common salt with many and varied uses. Nevertheless, only two compounds were known apparently, the anhydrous salt and lithium acetate dihydrate, but only the latter was really characterized. In this paper, two polymorphs of anhydrous lithium acetate and three novel hydrates (with lithium acetate/H₂O ratios 4:1, 7:3, and 1:1) are reported for the first time, besides the well-known lithium acetate dihydrate. The five new compounds are three-dimensional (3D) coordination polymers, different from the one-dimensional (1D) structure of lithium acetate dihydrate. The structures and the relative stability of the two anhydrous lithium acetate polymorphs are also compared. The compounds were studied by single crystal X-ray diffraction (SCXRD), powder X-ray diffraction (PXRD), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and infrared spectroscopy (FTIR).



1. INTRODUCTION

Studies in the area of coordination polymers or metal–organic frameworks (MOFs) have been carried out for a long time, and their designable architectures for potential application as functional materials have led to an explosion in research in the past decade.^{1–5} It has been reported that MOFs can be applied in gas storage, gas separation, ion exchange, and selective adsorption of organic and inorganic molecules.^{6–10}

Lithium acetate (hereafter referred to as LiC₂) is a very common salt of great importance due to its many and varied uses, such as (a) product for drug formulation and therapy,^{11–13} (b) buffer for gel electrophoresis of DNA and RNA,¹⁴ (c) additive or catalyst for textiles and polymer production,^{15,16} (d) precursor material for batteries^{17–23} and ferromagnetic nanoparticles,²⁴ (e) product for efficient yeast transformation,^{25–27} lithium-6 CP/MAS standard,²⁸ solvent,²⁹ catalyst,³⁰ etc. In this study, we describe LiC₂ and some of its hydrates forming different three-dimensional (3D) microporous frameworks.

There are currently two known forms of LiC₂: anhydrous and dihydrate, both commercially available. Only Saunderson et al., by single crystal X-ray diffraction (XRD), have reported the structure of an anhydrous form,³¹ only giving information about its unit cell, and ruling out the possibility of the existence of a lower hydrate than the well-known dihydrate. Additionally,

anhydrous LiC₂, together with other dried members of the lithium alkanoate series, have been systematically and thoroughly studied by adiabatic calorimetry and differential scanning calorimetry (DSC) by Ferloni, Franzosini and Westrum.^{32–34} These studies showed a rather simple stepwise melting process from the totally ordered crystal, at very low temperatures, up to the isotropic liquid, in comparison with other metal alkanoate series (e.g., thallium(I) or lead(II) alkanoates).^{35–37}

On the other hand, lithium acetate dihydrate has been fully characterized. The structure was determined by single crystal XRD and powder neutron diffraction, showing the formation of a one-dimensional (1D) coordination polymer.^{38–41} This hydrate was also analyzed by calorimetric and spectroscopic measurements,^{42–44} and it was also used to study the methyl group as a quantum rotor. Its structure has been very suitable for testing the standard theory of methyl group rotation,^{41,45–48} studying the translational/rotational coupling of the hindered CH₃ quantum-rotor,⁴⁷ and the transitions attributed to quantum-rotational tunneling⁴⁸ by inelastic neutron scattering.

Received: August 2, 2010

Revised: February 5, 2011

Published: March 07, 2011

- (37) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Garrido, L.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (51), 16601–16609.
- (38) Amirthalingam, V.; Padmanabhan, V. M. *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 896–896.
- (39) Clark, J. R. *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 459.
- (40) Galigné, J. L.; Mouvet, M.; Falgueirettes, J. *Acta Crystallogr. B* **1970**, *26*, 368–372.
- (41) Kearley, G. J.; Nicolai, B.; Radaelli, P. G.; Fillaux, F. *J. Solid State Chem.* **1996**, *126*, 184–188.
- (42) Meisingset, K. K.; Grønvold, F. *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, *16*, 523–536.
- (43) Tobón-Zapata, E.; Ferrer, E. G.; Etcheverry, S. B.; Baran, E. J. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *61*, 29–35.
- (44) Crits, E.; Van Gerven, L.; Emid, S. *Physica B* **1988**, *150*, 329–336.
- (45) Stevens, K. W. H. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**, *16*, S765–S772.
- (46) Nicolai, B.; Cousson, A.; Fillaux, F. *Chem. Phys.* **2003**, *290*, 101–120.
- (47) Schiebel, P.; Kearley, G. J.; Johnson, M. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2375–2382.
- (48) Iwasaki, M.; Toriyama, K. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5415–5423.
- (49) Kansikas, J.; Hermansson, K. *Acta Crystallogr. C* **1989**, *45*, 187–191.
- (50) Muller, K.; Heyns, A. M.; Range, K. J.; Zabel, M. Z. *Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1992**, *47*, 238–246.
- (51) Rao, J. K. M.; Viswamitra, M. A. *Ferroelectrics* **1971**, *2* (3), 209–216.
- (52) Enders-Beumer, A.; Harkema, S. *Acta Crystallogr. B* **1973**, *29*, 682–685.
- (53) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (39), 12896–12902.
- (54) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Da Silva, I.; Redondo, M. I.; Labrador, A.; Cheda, J. A. R. *Cryst. Growth Des.* DOI: 10.1021/cg101272n.
- (55) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Da Silva, I.; Labrador, A.; Redondo, M. I.; García Pérez, M. V.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (31), 10075–10085.
- (56) Ehrenberg, H.; Hasse, B.; Schwarzb, K.; Epple, M. *Acta Crystallogr. B* **1999**, *55*, 517–524.
- (57) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- (58) Lutz, H. D. In *Bonding and Structure of Water Molecules in Solid Hydrates. Correlation of Spectroscopic and Structural Data*; Springer: Berlin/Heidelberg, 1988; pp 97–125.
- (59) Onodera, N.; Suga, H.; Seki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41* (9), 2222.
- (60) Farrow, C. L.; Juhás, P.; Liu, J. W.; Bryndin, D.; Božin, E. S.; Bloch, J.; Proffen, Th.; Billinge, S. J. L. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 335219.
- (61) Ramos Riesco, M.; Martínez Casado, F. J.; López-Andrés, S.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Torres, M. R.; Garrido, L.; Rodríguez Cheda, J. A. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* (7), 2547–2554.
- (62) Sato, K.; Kobayashi, W. In *Crystals, Growth, Properties and Applications: Organic Crystals*; Kare, Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1991; Vol. 1, pp 65–108.
- (63) Gu, C.-H.; Young, V., Jr.; Grant, D. J. W. *J. Pharm. Sci.* **2001**, *90* (11), 1878–1890.
- (64) Takata, N.; Shiraki, K.; Takano, R.; Hayashi, Y.; Terada, K. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* (8), 3032–3037.
- (65) Ostwald, W. *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289–330.
- (66) Rodríguez-Hornedo, N.; Murphy, D. J. *J. Pharm. Sci.* **1999**, *88* (7), 651–660.
- (67) (a) Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B* **1993**, *192*, 55–69. (b) Rodríguez-Carvajal, J. *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter* **2001**, *26*, 12–19.

Artículo 6 (Capítulo 3.2)

J. Phys. Chem. B **2009**, *113*, 12896–12902

Structural and Thermodynamic Study on Short Metal Alkanoates: Lithium Propanoate and Pentanoate

F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, M. V. García Pérez, M. I. Redondo, S. López-Andrés, and J. A. Rodríguez Cheda.

Structural and Thermodynamic Study on Short Metal Alkanoates: Lithium Propanoate and Pentanoate

F. J. Martínez Casado,[†] M. Ramos Riesco,[‡] M. V. García Pérez,[‡] M. I. Redondo,[‡]
S. López-Andrés,[§] and J. A. Rodríguez Cheda^{*‡}

E.S.R.F. (BM16), 38043 Grenoble, France, Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain, and Departamento de Crystalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

Received: May 21, 2009; Revised Manuscript Received: July 29, 2009

Lithium propanoate and pentanoate were characterized by DSC, single crystal and powder XRD and FTIR and impedance spectroscopies. Lithium propanoate presents a solid-to-solid transition (SII–SI) at $T_{ss} = (549.1 \pm 0.7)$ K on first heating that varies on the second and next ones, followed by a fusion at $T_f = (606.1 \pm 0.5)$ K. For lithium pentanoate, two solid-to-solid transitions (SIII–SII and SII–SI), at $T_{ss} = (205.5 \pm 0.5)$ K and $T_{ss} = (325.2 \pm 0.7)$ K, respectively, and a melting point at $T_f = (576.5 \pm 0.3)$ K were found. The crystal structures for both compounds were characterized at 100 and 298 K (and for the lithium propanoate also at 160 K). Single-crystal XRD showed that the SII phase of both compounds has a monoclinic structure with the same symmetry group ($P2_1/c$). This is the first time that a single-crystal structure has been reported for any member of the lithium alkanoates series, so far. FTIR and impedance spectroscopies were also carried out to better characterize the solid phases in these compounds.

1. Introduction

One of the most interesting aspects of the organic salts in general, and metal alkanoates in particular, is the *polymorphism* and/or *polymesomorphism* that they present. Thereby, different solid (plastic crystal, *rotator*, or *condis*) or fluid *mesophases* (*liquid crystal*), as well as polymorphs in the crystal phase, can be found in these salts. The study of the structure and behavior of the different phases in these families of organic salts is of great interest in the field of the *step-wise melting* process, involving all of the transitions (solid-to-solid or/and melting) taking place from a totally ordered crystalline phase at low temperature to the isotropic liquid. This process can be rather complicated, as in thallium(I) alkanoates^{1,2} or lead(II) alkanoates.³

Nowadays, the study of lithium compounds has become fundamental because of their use in lithium-ion batteries.^{4,5} These kinds of batteries are the most widely used portable energy source due to their high-energy density, compact design, and long lasting life. Lithium ions are hosts in both the positive and the negative electrodes. Specifically, mixed oxides and phosphates with lithium and transition metals are being developed as cathodes in these systems.⁶ In this sense, also of great interest would be the use of mixed organic salts of lithium with another metal as those found for some binary systems (e.g., lithium cesium butanoate [$\text{LiC4} + \text{CsC4}$]⁷ or lithium rubidium butanoate [$\text{LiC4} + \text{RbC4}$]⁸) as *precursors* of those oxides.

Lithium alkanoates (LiC_n , where n is the total number of carbons in the alkanoate anion, hereafter) have been studied for the last 50 years⁹ by several techniques, such as adiabatic calorimetry,^{10–12} DSC,^{13–18} XRD,^{17,19–21} dilatometry,²² and others. However, many aspects about the thermal behavior of the

series and about the structure of the interesting phases they present are still not explained.

Although the number of studies developed in the lithium alkanoates series is very high, only the crystal structure of some hydrated lithium alkanoates (e.g., lithium formate monohydrated²³ or the lithium acetate dihydrated^{24,25}) has been determined. Some of the structures of longer members (LiC8 to LiC19)¹⁷ were studied by powder XRD at room temperature. A triclinic structure is reported from these data, which is very dissimilar to the one found in this work. In both compounds, LiC3 and LiC5 , two of the cell axes and the beta angle vary slightly (the third axis being dependent on the length of the alkyl chain), in a monoclinic cell. Therefore, and in our knowledge, this is the first time that the structure of two members of the lithium alkanoates series have been characterized by single-crystal XRD.

In this paper, the nature of the transitions and the solid phases of lithium propanoate (LiC3) and pentanoate (LiC5) is discussed. Special attention will be paid to the strange thermal behavior shown by the LiC3 and on what seems to be an intermediate rotator phase by LiC5 , similar to the one found for the lead(II) alkanoates^{3,26} or in the alkyl ammonium salts.^{27,28}

2. Experimental Section

2.1. Sample Preparation. Lithium propanoate (LiC3) was synthesized and purified following two methods. The first one, (i) consisting of the chemical reaction between Li_2CO_3 (Aldrich, 99.9%) and propionic acid (Fluka, $\geq 99.5\%$) in deionized water, has been described elsewhere.^{10,13} The product was later purified by dissolution in methanol and fractional precipitation with ethyl ether (Aldrich, 99+%). The second method used (ii) consists of the reaction between lithium hydroxide ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fluka, $\geq 99\%$) and propionic acid (Fluka, $\geq 99.5\%$) in acetonitrile (Aldrich, 99.5+%). The lithium propanoate was recrystallized in 1-propanol/2-propanol (Fluka, $\geq 99.5\%$; Panreac, 99%, respectively) several times and vacuum dried. Special attention

* Corresponding author. Tel.: +91-3944306. Fax: +91-3944135. E-mail: cheda@quim.ucm.es.

[†] E.S.R.F. (BM16).

[‡] Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense.

[§] Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense.

- (17) White, N. A. S.; Ellis, H. A. *J. Mol. Struct.* **2008**, 888 (1–3), 386–393.
- (18) White, N. A. S.; Ellis, H. A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, 501, 28–42.
- (19) Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, 209 (2), 164–169.
- (20) Vold, M. J.; Funakoshi, H.; Vold, R. D. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80 (16), 1753–1761.
- (21) Busico, V.; Ferraro, A.; Vacatello, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88 (18), 4055–4058.
- (22) Skoda, W. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1969**, 234 (2), 1128–1138.
- (23) Enders-Beumer, A.; Harkema, S. *Acta Crystallogr. B* **1973**, 29, 682–685.
- (24) Amirthalingam, V.; Padmanabhan, V. M. *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 896.
- (25) Galigne, J. L.; Mouvet, M.; Falgueirettes, J. *Acta Crystallogr. B* **1970**, 26, 368.
- (26) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Garrido, L.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112 (51), 16601–16609.
- (27) Barman, S.; Venkataraman, N. V.; Vasudevan, S.; Seshadri, R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1875–1883.
- (28) Asayama, R.; Kawamura, J.; Hattori, T. *Chem Phys. Lett.* **2005**, 414 (1–3), 87–91.
- (29) (a) Mc Bain, J. W.; Stewart, A. *J. Phys. Chem.* **1933**, 37, 675–684. (b) Mc Bain, J. W.; Field, M. C. *J. Phys. Chem.* **1933**, 37, 920–924.
- (30) Fernández-García, M.; Cheda, J. A. R.; Westrum, E. F.; Fernández-Martín, F. J. *Colloid Interface Sci.* **1997**, 185, 371–381.
- (31) Fernández-García, M.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R.; Fernández-García, M.; Westrum, E. F.; Fernández-Martín, F. J. *Lipid Res.* **1997**, 38, 361–372.
- (32) Brouwer, H. W.; Spier, H. L. *Proc. 3rd Int. Conf. Therm. Anal.* **1971**, 3, 131–144.
- (33) Meisel, T.; Seybold, K.; Halmos, Z.; Roth, J.; Melykuty Cs, J. *Therm. Anal.* **1976**, 10, 419–431.
- (34) Kung, H. C.; Goddard, E. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, 39, 242–249.
- (35) Goddard, E. D.; Goldwasser, S.; Golikeri, G.; Kung, H. C. *Adv. Chem. Ser.* **1968**, 84, 67–77.
- (36) Sheldrick, G. M. *SHELXS 97*; University of Göttingen: Germany 1997.
- (37) Sheldrick, G. M. *SHELXL 97*; University of Göttingen: Germany 1997.
- (38) Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 11–14.
- (39) Bird, M. J.; Lomer, T. R. *Acta Crystallogr. B* **1972**, 28, 242–246.
- (40) Lacouture, F.; Francois, M.; Didierjean, C.; Rivera, J. P.; Rocca, E.; Steinmetz, J. *Acta Crystallogr. C* **2001**, 57, 530–531.
- (41) Taylor, R. A.; Ellis, H. A. *Acta Crystallogr.* **2008**, E64, m895.
- (42) Skoda, W. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1969**, 234 (2), 1128–1138.
- (43) Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, 210 (2), 143–149.
- (44) Olsher, U.; Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Dalley, N. K. *Chem. Rev.* **1991**, 91 (2), 137–164.
- (45) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 42, 2334–2375.
- (46) Mirmaya, T. A.; Yaremchuk, G. G.; Prisyazhnyi, V. D. *Liq. Cryst.* **1990**, 8, 701–705.
- (47) Sato, K.; Kobayashi, W. *Crystals, Growth, Properties and Applications: Organic crystals*; Kare, N., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1991; Vol. 1, pp 65–108.
- (48) Cingolani, A.; Spinolo, G.; Sanesi, M. Z. *Naturforsch.* **1979**, 34a (5), 575–578.
- (49) George, A. M.; Richet, P.; Stebbins, J. F. *Am. Mineral.* **1998**, 83, 1277–1284.
- (50) Ubbelohde, A. R. *The Molten State of Matter: Melting and Crystal Structure*; Wiley J.: New York, 1978.
- (51) Franzosini, P.; Sanesi, M. *Thermodynamic and transport properties of organic salts*; Pergamon Press: Oxford, 1980.
- (52) Hainovsky, N.; Maier, J. *Phys. Rev. B* **1995**, 51 (22), 15789–15797.
- (53) Arnold, T.; Cook, R. E.; Chanaa, S.; Clarke, S. M.; Farinelli, M.; Yaron, P.; Larese, J. Z. *Physica B* **2006**, 385–386 (1), 205–207.
- (54) Takeda, S.; Fujiwara, T.; Chihara, H. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1989**, 58, 1793–1800.
- (55) Nicolai, B.; Cousson, A.; Fillaux, F. *Chem. Phys.* **2003**, 290, 101–120.
- (56) Bolhuis, P.; Hagen, M.; Frenkel, D. *Phys. Rev. E* **1994**, 50 (6), 4880–4890.
- (57) Tejero, C. F.; Daanoun, A.; Lakkerkerker, H. N. W.; Baus, M. *Phys. Rev. E* **1995**, 51 (1), 558–566.
- (58) Dijkstra, M.; Van Roij, R.; Evans, R. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81 (11), 2268–2271.
- (59) Herbstein, F. H. *Acta Cryst. B* **2006**, 62, 341–383.
- (60) Gafner, G.; Herbstein, F. H. *Acta Cryst.* **1960**, 13, 706–716; **1964**, 17, 982–985.
- (61) Bendeif, E. E.; Dahanoui, S.; François, M.; Benali-Cherif, N.; Lecomte, C. *Acta Cryst. B* **2005**, 61, 700–709.
- (62) Strobl, G.; Ewen, B.; Fischer, E. W.; Piesczek, W. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61 (12), 5257–5264.
- (63) Busico, V.; Ferraro, A.; Vacatello, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88 (18), 4055–4058.
- (64) Sirota, E. B. *Langmuir* **1997**, 13 (14), 3849–3859.
- (65) Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (8), 6805–6812.
- (66) Spitalisky, Z.; Bleha, T. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, 10 (9), 833–841.

JP9047715

Artículo 7 (Capítulos 3.2; 3.3; 4.2.2)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2011**, *11*, 759-767

Lithium and Lead(II) Butyrates Binary System. Pure Compounds and an Intermediate Salt: From 2D to 3D Coordination Polymers

F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, I. da Silva, M. I. Redondo Yélamos, A. Labrador and J. A. Rodríguez Cheda.

DOI: 10.1021/cg101272n

CRYSTAL
GROWTH
& DESIGN
Article2011, Vol. 11
759–767**Lithium and Lead(II) Butyrates Binary System. Pure Compounds and an Intermediate Salt: From 2D to 3D Coordination Polymers**F. J. Martínez Casado,^{†,‡} M. Ramos Riesco,[§] I. da Silva,^{||} M. I. Redondo Yélamos,[§]
A. Labrador,[†] and J. A. Rodríguez Cheda^{*,§}[†]BM16-Laboratori de Llum Sincrotró (LLS), c/o ESRF, 38043 Grenoble, France,[‡]Laboratorio de Estudios Cristalográficos IACT, CSIC-UGR, Edificio Inst. López Neyra, Avenida del Conocimiento s/n, P.T. Ciencias de la Salud, E-18100 Armilla, Granada, Spain,[§]Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain, and ^{||}BM25-Spline, c/o ESRF, 38043 Grenoble, France

Received September 28, 2010; Revised Manuscript Received December 20, 2010

ABSTRACT: The binary phase diagram between lithium and lead(II) butyrates, $[x\text{LiC}_3\text{H}_7\text{CO}_2 + (1-x)\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2]$ was determined by differential scanning calorimetry, in order to investigate the formation of intermediate salts. A complex or intermediate salt (with a 1:1 stoichiometry) was found during the solution of the phase diagram. Crystals of this salt, which melt incongruently at $T_{\text{fus}} = 443.2\text{ K}$, were obtained later by crystallization. The structures of the crystal phase of both pure compounds and the intermediate salt were solved by single crystal and powder X-ray diffraction, using synchrotron radiation. Lithium and lead(II) butyrates present a monoclinic unit cell ($P2_1/c$ and $P2_1/m$, respectively). Both pure salts show a bilayered arrangement, in a structure of 2D coordination polymers, as usually metal alkanoates do. Nevertheless, the complex forms a microporous 3D ionic network (tetragonal, $I4_1/a$), very atypical in this kind of organic salts. Binary phase diagrams are proved to be a powerful tool to detect and predict the formation of intermediate crystals.

1. Introduction

Metal alkanoates^{1–6} or metal soaps ($\text{Me}(\text{Cn})_x$ (where Me is the metal cation with charge $+x$ and n is the total number of carbons in the alkanoate anion, from now on) are well-known not only for their properties as surfactants in solution but also for their *polymorphism* (liquid crystal, *rotator*⁷ or *condis*⁸ phases) and their varied *stepwise melting* processes; that is, all the transitions involved from the totally ordered crystal to the isotropic liquid.

The amphiphilic nature of pure metal soaps, with metal cations and linear alkanoate anions, makes them present a characteristic bilayered structure (usually 2D coordination polymers) in the crystal phase, with alternating ionic and lipidic layers,⁹ with some exceptions, as in the case of copper(II) alkanoates that form 1D coordination polymers.^{10,11} To obtain a 3D ionic structure in this kind of salts is rather difficult due to the steric hindrance in the alkyl chains packing (hydrophobic nuclei), and it has been uniquely seen in some hydrated short alkanoates^{12–14} and in four calcium-based mixed metal alkanoates.^{15–18} In this sense, mixing short alkanoates with different metal cations may be the key to obtain 3D-MOFs (metal–organic frameworks) from bilayered organic salts.

The solution of binary phase diagrams of salts is one of the best methods for studying and obtaining intermediate compounds or complexes from pure salts. Obviously, to deal with real binary phase diagrams, the two salts need to have the same cation or anion, to avoid the formation of new components by metathesis of the ions. Plenty of binary systems with common cations or common anions formed by alkali alkanoates have been analyzed, and some of them were reviewed and

critically evaluated.¹⁹ Originally, the main objective of these works had been to study the formation and stabilization of an ionic liquid crystal (ILC) phase, trying to decrease the melting point to have this phase at lower temperatures. Moreover, some studies have reported the formation of a homogeneous liquid crystal region in the phase diagram, by mixture of two nonmesogenic (but “potentially mesogenic”) compounds. This formation is favored by mixing salts with different (the bigger the better) sized cations.²⁰ There are specifically some binary phase diagrams containing lithium butyrate, such as $[\text{LiC}_4 + \text{NaC}_4]$,²¹ $[\text{LiC}_4 + \text{RbC}_4]$,²² and $[\text{LiC}_4 + \text{CsC}_4]$,²³ showing the formation of an ILC phase, and others, from short lithium alkanoates ($[\text{LiC}_3 + \text{TlC}_3]$ and $[\text{LiC}_5 + \text{TlC}_5]$),²⁴ proving the stabilization of such phase, besides presenting the formation of intermediate salts or complexes. Another objective of the present work has been also to obtain an ILC phase from two “potentially mesogenic” salts, such as LiC_4 and $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$.

Lithium or lead(II) butyrates were selected not only for the short chain length but also for the special characteristics of the metal cations: small size, high polarizability, and short bonds of lithium,²⁵ and complex coordination and low polarizability of lead(II).²⁶ The results of this study have been satisfactory, and the two components are good candidates to obtain MOFs.

On the one hand, lithium alkanoates (LiCn) have been widely studied for the last few decades,²⁷ by several techniques, such as adiabatic calorimetry,²⁸ DSC,²⁹ or XRD,^{30–32} among others. However, the molecular structure of some members of the series has been recently discovered for the first time: the ones for anhydrous lithium acetate and its hydrates,¹² forming 3D coordination polymers, and lithium propanoate and pentanoate (LiC_3 and LiC_5),³³ showing the typical bilayered structure of metal alkanoates. On the other

*Corresponding author. Telephone: +91-3944306. Fax: +91-3944135. E-mail: cheda@quim.ucm.es.

Article

Crystal Growth & Design, Vol. 11, No. 3, 2011 767

- (33) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (39), 12896–12902.
- (34) Bazuin, C. G.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Amorim da Costa, A. M.; Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. G. C.; Teixeira-Dias, J. J. C.; Blackmore, E.; Tiddy, G. J. T. *Liq. Cryst.* **1988**, *3* (12), 1655–1657.
- (35) Schwede, J.; Koehler, L.; Grossmann, H. P.; Pietralla, M.; Burrows, H. D. *Liquid Cryst.* **1994**, *16* (2), 267–276.
- (36) Ellis, H. A.; de Vries, J. W. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *163*, 133–139.
- (37) Amorim da Costa, A. M.; Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. G. C.; Teixeira-Dias, J. J. C.; Bazuin, C. G.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Blackmore, E.; Tiddy, G. J. T.; Turner, D. L. *Liq. Cryst.* **1986**, *1* (3), 215–226.
- (38) Sánchez Arenas, A.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R.; Roux, M. V.; Turrión, C. *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 431–441.
- (39) Adeosun, S. A.; Sime, S. J. *Thermochim. Acta* **1978**, *27*, 319–327.
- (40) Ekwunife, M. E.; Nwachukwu, M. U.; Rinehart, F. P.; Sime, S. J. *Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1975**, *71* (7), 1432–1446.
- (41) Martínez Casado, F. J.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López de Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39* (3), 455–461.
- (42) Martínez Casado, F. J.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Cheda, J. A. R.; Sánchez Arenas, A.; López de Andrés, S.; García-Barriocanal, J.; Rivera, A.; León, C.; Santamaría, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (18), 6826–6831.
- (43) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Garrido, L.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (51), 16601–16609.
- (44) Lacouture, F.; Francois, M.; Didierjean, C.; Rivera, J. P.; Rocca, E.; Steinmetza, J. *Acta Crystallogr., C* **2001**, *57*, 530–531.
- (45) Juanhuix, J.; Labrador, A.; Beltran, D.; Herranz, J. F.; Carpentier, P.; Bordas, J. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76* (8), 086103.
- (46) Sheldrick, G. M. SHELXS 97; University of Göttingen: Germany, 1997.
- (47) Sheldrick, G. M. SHELXL 97; University of Göttingen: Germany, 1997.
- (48) Aragon, E.; Jardet, K.; Satre, P.; Sebaoun, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *62* (1), 211–225.
- (49) Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J. *Mater. Sci. Forum* **2002**, *378–381*, 118–126.
- (50) Boulfif, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 724–731.
- (51) Altomare, A.; Camalli, M.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1197–1202.
- (52) Altomare, A.; Camalli, M.; Cuocci, C.; da Silva, I.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A. G. G.; Rizzi, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 760–767.
- (53) (a) Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B* **1993**, *192*, 55–69. (b) Rodríguez-Carvajal, J. *Comm. Powder Diffraction (IUCr) Newsl.* **2001**, *26*, 12–19.
- (54) Itoh, K.; Niwata, A.; Abe, W.; Kasatani, H.; Nakamura, E. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1992**, *61*, 3593–3600.
- (55) Sawada, A.; Kikugawa, T.; Ishibashi, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1979**, *46*, 871–875.
- (56) Oda, T.; Sakata, K.; Kondo, S. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19* (10), 1314.
- (57) Gesi, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2003**, *72*, 1123–1126.
- (58) Kim, Y.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7520–7526.
- (59) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., A* **1976**, *32*, 751–767.

Artículo 8 (Capítulo 3.3)

CrystEngComm, **2012**, *14* (8), 2660-2668

Luminescent lead(II) complexes: new three-dimensional mixed ligand MOFs

Francisco Javier Martínez Casado, Laura Cañadillas-Delgado, Fabio Cucinotta, Andrés Guerrero-Martínez, Miguel Ramos Riesco, Leonardo Marchese and José Antonio Rodríguez Cheda.

CrystEngComm

CrystEngComm, 2012, 14, 2660-2668

Cite this: DOI: 10.1039/c2ce06546k

www.rsc.org/crystengcomm

PAPER

Luminescent lead(II) complexes: new three-dimensional mixed ligand MOFs†

Francisco Javier Martínez Casado,^{*ab} Laura Cañadillas-Delgado,^{cd} Fabio Cucinotta,^e Andrés Guerrero-Martínez,^{fg} Miguel Ramos Riesco,^g Leonardo Marchese^e and José Antonio Rodríguez Cheda^g

Received 18th November 2011, Accepted 19th December 2011

DOI: 10.1039/c2ce06546k

Two new lead(II) butyrate-based compounds with formulae $[\text{Pb}_2(\text{but})_4(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) and $[\text{Pb}_2(\text{but})_4(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (2) [with *but* = butyrate; 4,4'-*bipy* = 4,4'-bipyridine and *bpe* = 1,2-bis(4-pyridyl) ethene] have been synthesized and characterized, with the aim of obtaining different three-dimensional (3D) structures from the typical two-dimensional (2D) lamellar one of most of metal alkanoates, and enhancing the properties of the products synthesized, using these two different N bridging ligands (4,4'-*bipy* and *bpe*). Both new complexes show a similar 3D (4^26^28)-sra network in a monoclinic lattice (*C2/c*) and present interesting photophysical properties. The two compounds have been fully characterized by single crystal X-ray diffraction (synchrotron radiation), thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, UV-Vis absorption spectroscopy, and steady-state fluorescence and lifetime measurements.

1. Introduction

In recent decades, the self-assembly of metal-organic frameworks (MOFs) has attracted much attention, not only for the potential discovery of novel functional materials, with applications in areas including gas storage, molecular sieves, ion-exchange, catalysis, optoelectronics and magnetism, but also for their intriguing variety of architectures and topologies, such as molecular grids, bricks, herringbones, diamondoids or honeycombs.¹⁻⁴ Combination of several properties within a metal-organic framework is always desirable. The multifunctionality in these materials can be introduced either through inorganic species or organic linkers. Moreover, construction of

multidimensional networks has been demonstrated to produce materials with cooperative effects and improved thermal stabilities.⁵

Previous studies of our research group were focused on pure and mixed metal alkanoates and their thermal and structural properties. These compounds, also known as metal soaps, belong to the more general family of organic salts, which owe their importance to their characteristic amphiphilic structure: organic and inorganic.⁶⁻¹⁰ Their main characteristic as pure compounds is the polymorphism and/or *polymesomorphism* (liquid crystal, rotator^{11,12} or condic^{13,14} phases)¹⁵ they may present. Moreover, pure metal alkanoates typically present a bilayered structure, constructed by alternated ionic and lipidic layers (2D coordination polymers),^{16,17} which have been used as biomembrane models.¹⁸ This structure is not only frequent for pure metal alkanoates, but also for mixed metal alkanoates.¹⁹ Exceptionally, a one-dimensional (1D) structure has been reported, as for copper(II)^{20,21} or rhodium(II)²² alkanoates. The steric hindrance in the alkyl chain packing is the reason why it is very rare for these kinds of salts to present a 3D ionic structure. Thus, this was found uniquely for hydrated short alkanoates,^{23,24} for four calcium-based mixed metal alkanoates,²⁵ and very recently, for the anhydrous lithium acetate polymorphs and its hydrates,²⁶ lithium and lead(II) tributyrates,²⁷ and hydrated manganese(II) butyrate.²⁸

Pure lead(II) alkanoates show the regular lamellar structure in the crystalline phase^{12,29,30} as shown specifically in the case of lead(II) butyrate (the butyrate anion is referred as *but*, hereafter), recently analyzed.²⁷ However, the most interesting aspects in these compounds are the mesophases found, as are the *rotator* (solid) and the *smectic A-like* (liquid crystal) phases. One straightforward way to change the dimensionality and properties

^aLaboratorio de Estudios Cristalográficos, IACT, CSIC-UGR, Avenida de las Palmeras, 4, E-18100 Armilla, Granada, Spain. E-mail: fmarcas@lec.csic.es; Tel: +34 958 230000 ext. 190006

^bBM16-LLS, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 38043 Grenoble, France. E-mail: fmartine@esrf.fr

^cInstituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

^dInstitut Laue-Langevin, 6, rue Jules Horowitz BP 156, 38042 Grenoble Cedex 9, France

^eDipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica and Nano-SISTEMI Interdisciplinary Centre, Università del Piemonte Orientale "A. Avogadro", via Teresa Michel 11, I-15121 Alessandria, Italy

^fDepartamento de Química Física, Universidad de Vigo, E-36310 Vigo, Spain

^gDepartamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

† CCDC reference numbers 849294 and 849412 (for $[\text{Pb}_2(\text{but})_4(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ at 100 and 298 K, respectively) and 849296 and 849295 (for $[\text{Pb}_2(\text{but})_4(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})]_n$ at 150 and 298 K, respectively). For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2ce06546k

- 40 (a) Z.-Y. Du, H.-B. Xu, X.-L. Li and J.-G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **28**, 4520–4529; (b) L.-P. Zhang and L.-G. Zhu, *J. Mol. Struct.*, 2008, **873**, 61–68; (c) S.-R. Fan and L.-G. Zhu, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 6785–6793; (d) L. Zhang, Z.-J. Li, Q.-P. Lin, Y.-Y. Qin, J. Zhang, P.-X. Yin, J.-K. Cheng and Y.-G. Yao, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 6517–6525.
- 41 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
- 42 (a) V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani and D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, 2004, **6**, 377–395; (b) N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 1504–1518.
- 43 M. Ranjbar, A. Moghimi and H. Aghabozorg, *Anal. Sci.*, 2003, **19**, 803–804.
- 44 B.-S. Zhang, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, **64**, m1055–m1056.
- 45 (a) J. M. Harrowfield, G. H. Shahverdizadeh and A. A. Soudi, *Supramol. Chem.*, 2003, **15**, 367–373; (b) J. M. Harrowfield, N. Lugan, F. Marandi, G. H. Shahverdizadeh and A. A. Soudi, *Aust. J. Chem.*, 2006, **59**, 400–406.
- 46 H.-P. Xiao and A. Morsali, *Solid State Sci.*, 2007, **9**, 155–158.
- 47 M. R. St J. Foreman, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse and M. J. Plater, *Inorg. Chem. Commun.*, 2000, **3**, 234–238.
- 48 R. P. Varma and P. K. Jain, *Transition Met. Chem.*, 1982, **7**, 129–130.
- 49 H. Nikol, A. Becht and A. Vogler, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**(15), 3277–3279.
- 50 S. K. Dutta and M. W. Perkovic, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**(26), 6938–6940.
- 51 (a) Q.-Y. Liu and L.-Q. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, **8**, 1620–1628; (b) X.-D. Zhu, X.-J. Li, Q.-Y. Liu, J. Lu, Z.-G. Guo, J.-R. He, Y.-F. Li and R. Cao, *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**(8), 2386–2392.
- 52 R. Ballardini, G. Varani, M. T. Indelli and F. Scandola, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3858–3865.
- 53 M. Mauro, K. C. Schuermann, R. Prôtôt, A. Hafner, P. Mercandelli, A. Sironi and L. De Cola, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 1222–1226.

Artículo 9 (Capítulo 3.3)

J. Mater. Chem. C **2014**, 2, 9489–9496.

Short lead(II) soaps: from weakly fluorescent crystals to strongly phosphorescent and structurally varied vitreous phases. A thermal, structural and spectroscopic study.

Francisco J. Martínez-Casado, Miguel Ramos-Riesco, José A. Rodríguez-Cheda, Fabio Cucinotta, Alejandro Fernández-Martínez, Leoncio Garrido, Emilio Matesanz and Leonardo Marchese

PAPER



Cite this: *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 9489

Short lead(II) soaps: from weakly fluorescent crystals to strongly phosphorescent and structurally varied vitreous phases. A thermal, structural and spectroscopic study†

Francisco J. Martínez-Casado,^{*a} Miguel Ramos-Riesco,^b José A. Rodríguez-Cheda,^b Fabio Cucinotta,^c Alejandro Fernández-Martínez,^{de} Leoncio Garrido,^f Emilio Matesanz^g and Leonardo Marchese^c

Short lead(II) alkanoates, from propionate to heptanoate, show a very intricate and reversible thermal behaviour, presenting crystalline phases and three different glass states (regular or amorphous, liquid crystal and rotator glasses) with different degrees of ordering depending on the alkyl chain length. A thorough thermal study was carried out in order to study the different phases and to analyze the thermodynamic parameters. The crystal structures of the compounds were solved by X-ray diffraction, showing similar arrangements of the 2D molecular stacking. PDF analyses of the local order in the glass structures showed shorter first neighbour lead–lead interatomic distances than in the crystalline structures. This allows establishment of a direct relationship between the structure and optical properties. Luminescence properties are, in fact, impressively enhanced in the glass states, passing from weak fluorescence at 77 K in the crystal phase to strong phosphorescence in the frozen glasses, which persists at room temperature. The high variability and the structure–property relationship described here pave the way for the design of materials with varied luminescence properties based on fine-tuning of their local structure.

Received 25th July 2014
Accepted 11th September 2014

DOI: 10.1039/c4tc01645a

www.rsc.org/MaterialsC

^aMAX IV Laboratory, Lund University, SE-221 00 Lund, Sweden. E-mail: francisco.martinez@maxlab.lu.se

^bDepartamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

^cDipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica and Nano-SISTEMI Interdisciplinary Centre, Università del Piemonte Orientale “A. Avogadro”, via Teresa Michel 11, I-15121 Alessandria, Italy

^dCNRS, ISTERre, F-38041 Grenoble, France

^eUniv. Grenoble Alpes, ISTERre, F-38041 Grenoble, France

^fDepartamento de Química Física, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICTP-CSIC), 28006 Madrid, Spain

^gCentro de Asistencia a la Investigación – Difracción de Rayos X, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: (1) DSC data: thermograms of all the compounds; (2) XRD data: SCXRD and HRPD data; diffraction patterns of Pb(C7)₂ in the crystal and rotator phases and rotator glass; Rietveld refinement for Pb(C3)₂, Pb(C5)₂ and Pb(C6)₂; crystal structures of all the solved compounds; Pb–O and Pb–Pb distances for Pb(C3)₂, Pb(C5)₂ and Pb(C6)₂; (3) PDF analysis: PDFs obtained for the compounds in the crystal and glass states; comparisons by the type of the phase; PDFs showing the evolution in the glass phases of Pb(C5)₂, Pb(C6)₂ and Pb(C7)₂; (4) photoluminescence data: PL spectra of the compounds in the crystal and glass phases; (5) C-13 CP/MAS NMR: spectra of Pb(C7)₂ in the crystal and rotator phases; (6) polarized light microscopy: observations of the liquid crystal phase and liquid crystal glass of Pb(C6)₂. CCDC 992161–992166. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c4tc01645a

Introduction

Within all the heavy p-block elements, the coordination chemistry of lead(II) compounds is particularly significant due to the variety of structures they show. Despite being a heavy toxic metal, lead can exhibit a variable coordination number and geometry with or without a stereochemically active lone pair of electrons and could therefore show interesting topological arrangements with redox as well as catalytic properties.^{1–3} Moreover, lead(II) exhibits intense optical properties, showing luminescence in the inorganic and metal–organic complexes.⁴ In the last decade, lead(II) compounds have received increasing attention for their potential application as X-ray phosphors and luminescent dopants for light-emitting materials.^{5–8} The Pb²⁺ ion possesses a 6s² outer electron configuration and a large radius that, along with the absence of crystal field stabilization energy effects, can give rise to several coordination geometries and, in turn, supramolecular networks. The peculiar photo-physical properties of lead(II) compounds are mainly related to the intrinsic emission that originates from metal-centred (MC) sp triplet states and that depends strongly on the temperature and the lattice interactions.^{6,8}

Besides lead 3D-coordination polymers, weak luminescence has been also detected at low temperatures in rather simple Pb

- 22 J. Schwede, L. Koehler, H. P. Grossmann, M. Pietralla and H. D. Burrows, *Liq. Cryst.*, 1994, **16**, 267.
- 23 H. A. Ellis and J. W. C. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **163**, 133.
- 24 A. M. Amorim da Costa, H. D. Burrows, C. F. C. G. Galdes, J. J. C. Teixeira-Dias, C. G. Bazuin, D. Guillon, A. Skoulios, E. Blackmore, G. J. T. Tiddy and D. L. Turner, *Liq. Cryst.*, 1986, **1**, 215.
- 25 A. Sánchez Arenas, M. V. García, M. I. Redondo, J. A. R. Cheda, M. V. Roux and C. Turrión, *Liq. Cryst.*, 1995, **18**, 431.
- 26 S. A. Adeosun and S. J. Sime, *Thermochim. Acta*, 1978, **27**, 319.
- 27 M. E. Ekwunife, M. U. Nwachukwu, F. P. Rinehart and S. Sime, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1975, **71**, 1432.
- 28 F. J. Martínez Casado, M. V. García Pérez, M. I. Redondo Yélamos, J. A. R. Cheda, A. Sánchez Arenas, S. López de Andrés, J. García-Barriocanal, A. Rivera, C. León and J. Santamaría, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 6826.
- 29 K. R. Seddon, A. Stark and M. J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 2275.
- 30 J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Ionic Liq.*, 1999, **1**, 232.
- 31 F. J. Martínez-Casado, A. Sánchez Arenas, M. V. García Pérez, M. I. Redondo Yélamos, S. López de Andrés and J. A. R. Cheda, *J. Chem. Thermodyn.*, 2007, **39**, 455.
- 32 J. A. Duffy and M. D. Ingram, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1969, **52**, 224.
- 33 M. D. Ingram, G. G. Lewis and J. A. Duffy, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 1035.
- 34 R. F. Bartholomew and S. S. Lewek, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1970, **56**, 445.
- 35 F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, M. I. Redondo, S. López-Andrés and J. A. R. Cheda, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 1021.
- 36 T. Tsuboi, M. J. Stillman and P. W. M. Jacobs, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **74**, 135.
- 37 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 2008, **64**, 112.
- 38 (a) J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B*, 1993, **192**, 55; (b) J. Rodríguez-Carvajal, *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter*, 2001, vol. 26, p. 12.
- 39 P. J. Chupas, X. Y. Qiu, J. C. Hanson, P. L. Lee, C. P. Grey and S. J. L. Billinge, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 1342.
- 40 (a) A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch and D. Hausermann, *High Pressure Res.*, 1996, **14**, 235; (b) Fit2D V9.129 Reference Manual V. 3.1, A. P. Hammersley In ESRF Internal Report, ESRF98HA01T, 1998.
- 41 P. Juhás, T. Davis, C. L. Farrow and S. J. L. Billinge, *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, **46**, 560.

Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry C.
 al is © The Royal Society of Chemistry 2014

SUPPORTING INFORMATION

Short lead(II) soaps: from weakly fluorescent crystals to strongly phosphorescent and structurally varied vitreous phases. Thermal, structural and spectroscopic study.

Francisco J. Martínez-Casado,^{a#} Miguel Ramos-Riesco,^b José A. Rodríguez-Cheda,^b
 Fabio Cucinotta,^c Alejandro Fernández-Martínez,^{d,e} Leoncio Garrido,^f Emilio
 Matesanz,^g and Leonardo Marchese.^c

^a MAX IV Laboratory, Lund University, SE-221 00 Lund, Sweden

^b Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

^c Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica and Nano-SISTEMI Interdisciplinary Centre, Università del Piemonte Orientale "A. Avogadro", via Teresa Michel 11, I-15121 Alessandria, Italy

^d CNRS, ISTerre, F-38041 Grenoble, France

^e Univ. Grenoble Alpes, ISTerre, F-38041 Grenoble, France

^f Departamento de Química Física, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICTP-CSIC), 28006 Madrid, Spain

^g Centro de Asistencia a la Investigación – Difracción de Rayos X, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

■ INDEX

•	Experimental	2
•	Results	
	1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	4
	2. X-ray Diffraction (XRD)	6
	3. PDF analysis	11
	4. Photoluminescence (PL)	16
	5. C-13 CP/MAS Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	18
	6. Optical Microscopy	19
•	References	20

■ EXPERIMENTAL

Sample preparation. The methods of synthesis for the different salts are described in detail elsewhere,¹⁻³ and are valid for all of the compounds of the lead(II) alkanoates series.

Crystals suitable for single crystal X-ray studies of $\text{Pb}(\text{C3})_2$, $\text{Pb}(\text{C5})_2$, and $\text{Pb}(\text{C6})_2$ were grown up by slow evaporation from ethanol solutions (for $\text{Pb}(\text{C3})_2$ and $\text{Pb}(\text{C5})_2$) and benzene (for $\text{Pb}(\text{C6})_2$). The sizes of the single crystals are given in Table S2.

Differential Scanning Calorimetry (DSC). A TA Instruments DSC Model Q10 was used in this work. Tightly sealed aluminum volatile pans (in N_2 atmosphere) were used to scan at different heating rates (in dry nitrogen atmosphere at a gas flow of about $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). An MT5 Mettler microbalance was used to weigh 10 mg of each sample (error: $\pm 0.001 \text{ mg}$). The calorimeter temperature was calibrated using In and Sn standard samples supplied by TA (purity $> 99.999 \%$ and $> 99.9 \%$, respectively), and benzoic acid (purity $> 99.97 \%$), supplied by the former NBS (lot 39i). Enthalpy was calibrated using the In and Sn standards.

The thermal data are shown in Table S1. DSC thermograms for $\text{Pb}(\text{C5})_2$ are given in ref 4.

Single Crystal X-ray Diffraction (SCXRD). Synchrotron radiation SCXRD experiments were performed with a wavelength $\lambda = 0.9779$, for $\text{Pb}(\text{C3})_2$ and $\text{Pb}(\text{C5})_2$, and $\lambda = 0.7379 \text{ \AA}$, for $\text{Pb}(\text{C6})_2$, at the BM16 Spanish beamline of European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, in Grenoble, France) using a CCD detector (ADSCQ210r), making ϕ scans while collecting the data. The oscillation range ($\Delta \phi$) used for each image was one degree. $\text{Pb}(\text{C3})_2$ was measured at RT, and the other compounds at 100 K.

The structures were solved by direct methods and subsequent Fourier syntheses using the SHELXS-97 program, and were refined by the full-matrix least-squares technique against F^2 , using the SHELXL-97 program.⁵ Anisotropic thermal parameters were used to refine all non-H atoms. The H atoms were placed in idealized positions, in every case, and their parameters were not refined. An absorption correction was done for all of the compounds, due to the presence of lead.

The crystals suffered severe radiation damage in all of the cases and, together with the great difficulty to obtain good crystals (due to a weak bonding between lipidic layers), makes that the data statistics obtained by SCXRD are not as good as desirable for small molecules. However, the data are reliable and, as a proof of it, High Resolution Powder Diffraction was performed to confirm the structures by the Rietveld method (see pages 6-9).

The experimental parameters, crystal sizes, and main crystallographic data for the compounds studied are shown in Table S2.

Powder X-ray Diffraction (PXRD). High resolution powder diffraction (HRPD) measurements were performed for $\text{Pb}(\text{C3})_2$, $\text{Pb}(\text{C5})_2$, and $\text{Pb}(\text{C6})_2$, in order to confirm the structures found by SCXRD. Besides, in the cases of $\text{Pb}(\text{C5})_2$ and $\text{Pb}(\text{C6})_2$ (measured at 100K by SCXRD), the structures were solved and refined at room temperature by the Rietveld method.

$\text{Pb}(\text{C6})_2$ was analyzed at SpLine beamline (BM25A) of the Spanish CRG at the ESRF, with a fixed wavelength of $(0.8266 \pm 0.0001) \text{ \AA}$, at room temperature. The powdered sample was placed inside a 0.5-mm-diameter glass capillary, which was rotated during exposure. Data collection was done in a 2θ -step scan mode with 0.015° step and 5 sec. acquisition time per point.

$\text{Pb}(\text{C3})_2$ and $\text{Pb}(\text{C5})_2$ were measured at room temperature in transmission mode in a Panalytical X'Pert PRO diffractometer equipped with a "hybrid monochromator" (a combination of a parabolic mirror and a Ge220 channel cut monochromator) and a fast RTMS detector X'Celerator (Cu $K\alpha 1$ radiation, 1.54056 \AA , 45 kV, 40 mA). The measurement range of 2θ was from 2.5° to 85° , and step size 0.008° . The samples were prepared in 0.3 mm-diameter glass capillaries, and rotated during exposure. The measurements were carried out by accumulation of 10 diffractograms for these two compounds.

The main experimental parameters and crystallographic data for the compounds studied by PXRD are shown in Table S3.

XRD measurements as a function of temperature were carried out in reflection mode with a Panalytical X'Pert PRO MPD X-ray diffractometer with vertical goniometer θ/θ and RTMS X'Celerator detector equipped with a high-temperature camera Anton Paar HTK1200 (Cu K α 1 radiation, 1.54056 Å, 45 kV, 40 mA, Ni filter). In-situ XRPD scans were measured under still air conditions from $2\theta = 2^\circ$ - 70° at several temperatures in the range from 25°C to 95°C during heating and cooling, after programming every temperature change at a rate of 3°C/min.

High-energy X-ray Total Scattering and PDF Analysis. Finely powdered dry samples of the lead(II) salts were loaded into 1.0 mm diameter kapton capillaries. High-energy X-ray total scattering data acquisition was performed at beamline ID15B, at the ESRF. Scattering data were collected with a Mar133 CCD-detector using the Rapid-Acquisition Pair Distribution Function technique.⁶ Samples, an empty capillary and the background were measured at RT from 0– 25.0 \AA^{-1} . The X-ray wavelength was refined using a CeO₂ standard ($\lambda = 0.1419 \text{ \AA}$). Corrections for sample-detector distance, tilt angle of the detector with respect to the direction of the incident radiation and polarization were performed using Fit2D.⁷ Total scattering structure factors and Pair Distribution Functions (PDFs) were obtained using the PDFGetX3 software.⁸

UV-Vis Spectroscopy. UV-visible diffuse reflectance spectra were recorded using a Perkin-Elmer Model Lambda 900 spectrophotometer, equipped with a diffuse reflectance sphere accessory (DR-UV-vis). Prior to the analysis, the solid compounds were dispersed in an anhydrous BaSO₄ matrix (10% in weight).

Steady-state emission spectra were recorded on a Horiba Jobin Yvon Model IBH FL-322 Fluorolog 3 spectrometer equipped with a 450-W xenon arc lamp, double-grating excitation and emission monochromators (2.1 nm/mm dispersion; 1200 grooves/mm) and a Hamamatsu Model R928 photomultiplier tube. Emission and excitation spectra were corrected for source intensity (lamp and grating) and emission spectral response (detector and grating) by standard correction curves. Time-resolved measurements up to $\sim 5 \text{ }\mu\text{s}$ were performed using the time-correlated single-photon counting (TCSPC) option on the Fluorolog 3 spectrometer. A NanoLED (370 nm; full width at half maximum (fwhm) = 1.2 ns) with repetition rates between 10 kHz and 1 MHz was used to excite the sample. The excitation source was mounted directly on the sample chamber at 90° to a double-grating emission monochromator (2.1 nm/mm dispersion; 1200 grooves/mm) and signals were collected using an IBH Data Station Hub photon counting module. Data analysis was performed using the commercially available DAS6 software (Horiba Jobin Yvon IBH). For excited state lifetimes $> 5 \text{ }\mu\text{s}$, a SpectraLED was used as excitation source (460 nm; fwhm = 1.2 ns) and data collection and analysis was made as described above.

The samples, in the crystal and glass phases, were measured at 77 K and at RT.

C-13 CP/MAS NMR. Solid state C-13 NMR measurements were performed in a Bruker AvanceTM 400 spectrometer (Bruker Analytik GmbH Karlsruhe, Germany) equipped with a 89 mm wide bore, 9.4 T superconducting magnet (C-13 Larmor frequency at 100.61MHz). Powdered samples were placed in 4 mm zirconia rotors (about 60 mg of sample). All reported data were acquired at two temperatures, first at $(296 \pm 0.1) \text{ K}$ and then after thermal equilibrium was reached at $(343 \pm 0.1) \text{ K}$. Once at this temperature, the sample was quenched in CO₂ ice/i-propanol and placed in the magnet, having the probe at T: 298.6-296.5 K, and measured again at 296 K. We used a standard Bruker double resonance 4 mm cross-polarization (CP)/magic angle spinning (MAS) NMR probe head using a 90° C-13 pulse length of 4.2 μs . The spectra were acquired with 1 ms CP contact time, 5 s recycle delay, MAS spinning rates of 6.5 kHz and 1000 transients. High-power proton decoupling of 75 kHz was used. The NMR spectra were evaluated with the spectrometer manufacture's software package XWIN-NMRTM. All free-induction decays were subjected to standard Fourier transformation with 5 Hz line broadening and phasing. The chemical shifts were externally referenced to adamantane (29.5 ppm) secondary to TMS (0.0 ppm).

Polarized Light Microscopy. A Carl Zeiss-Jena polarizing optical microscope model pol-30-G0527 was used, equipped with a LINKAM hot stage, model THMS600, connected to a LINKAM programmable temperature-controller, model TMS94.

■ RESULTS

1) Differential Scanning Calorimetry (DSC)

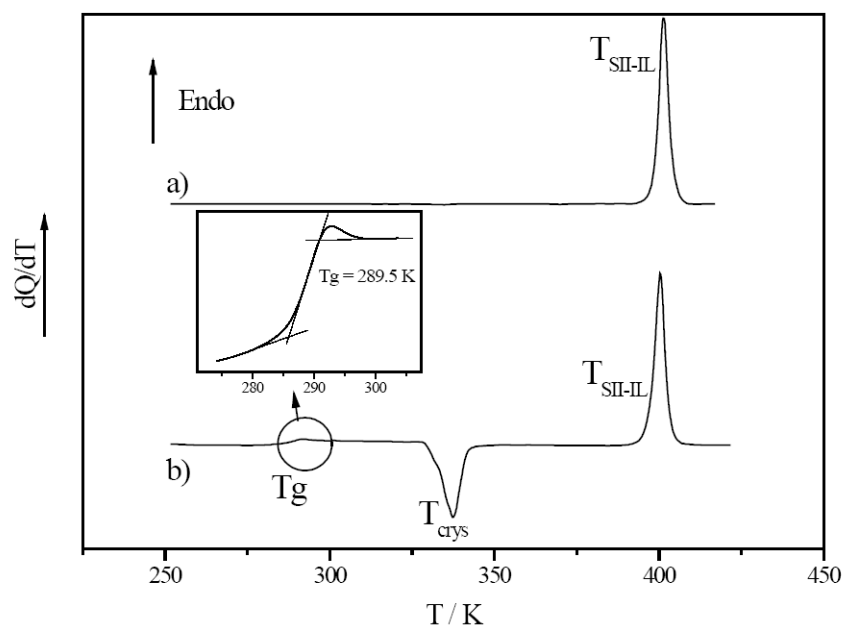


Figure S1. Thermograms of $\text{Pb}(\text{C}_3)_2$ in the first (a) and second and next heatings (b), both registered at $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. The transition temperature of SII-IL, and T_g and T_{crys} are indicated in the plot.

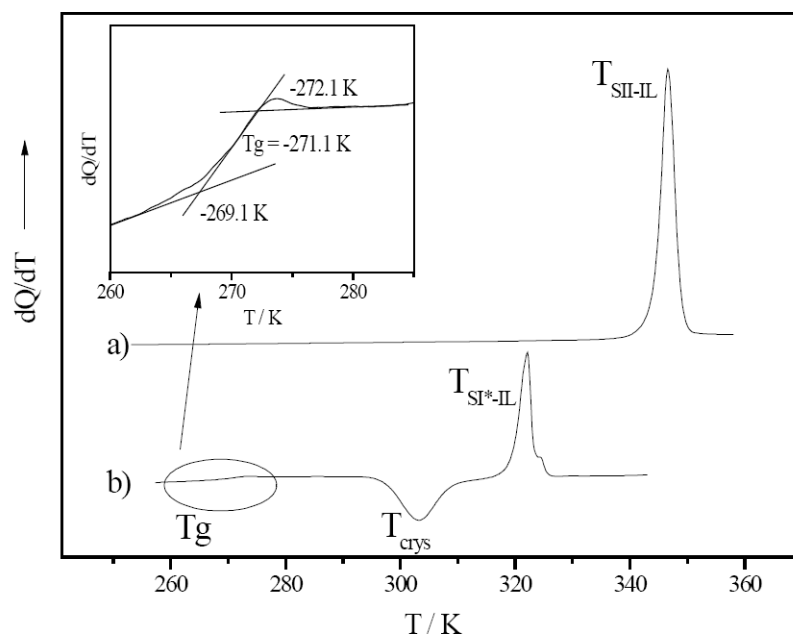


Figure S2. Thermograms of $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$ in the first (a), and second heating (b), registered at $1.25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. The transition temperatures of SII-IL, SI*-IL, and T_g and T_{crys} are indicated in the plot. It is worth noting that in the second heating a metastable phase (SI^*) is obtained, which melts at a lower temperature and with a smaller enthalpy than in the case of SII. The process is reversible and the thermal behavior of the first heating is recovered after 2 months at RT.

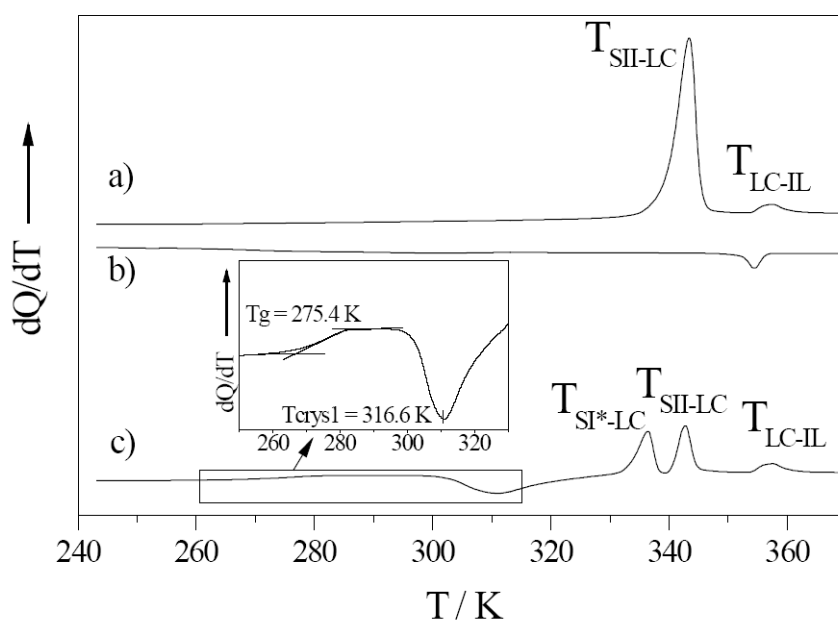


Figure S3. Thermograms of $\text{Pb}(\text{C6})_2$ in the first heating (a), cooling (b) and second heating (c), all of them registered at $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. The transition temperatures of SI^* -LC, SII -LC and LC -IL, and T_g , T_{crys1} and T_{crys2} are indicated in the plot. SI^* corresponds to a metastable phase that appears, depending on the heating rate.

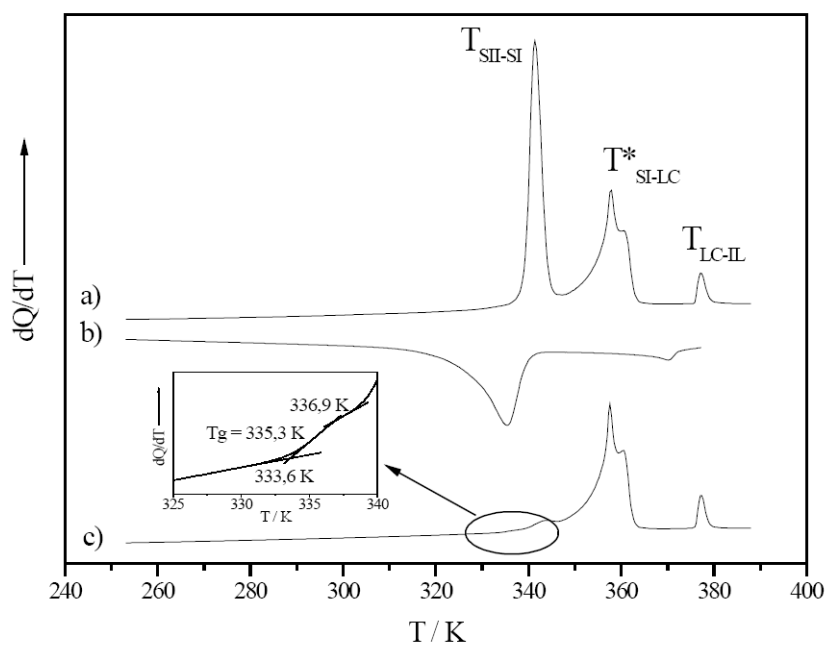


Figure S4. Thermograms of $\text{Pb}(\text{C7})_2$ in the first heating (a), cooling (b) and second heating (c), all of them registered at $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. The transition temperatures of SI -LC and LC -IL, and the T_g are indicated in the plot. * The transition SI -LC is fusion, that occurs in two steps (ref 1)

Table S1. Thermal data of the phase transitions for the short lead(II) alkanoates.

Pb(Cn) ₂	Transition	T / K	$\Delta_{\text{trs}}H$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{trs}}S$ / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
Pb(C3) ₂ ^a	SII-IL	398.2 ± 0.4	13.1 ± 0.1	32.9 ± 0.3
Pb(C4) ₂ ^a	SII-IL	346.5 ± 0.3	14.7 ± 0.1	42.4 ± 0.3
	SI*-IL	322.8 ± 0.5	7.7 ± 0.4	32 ± 2
Pb(C5) ₂ ^b	SII-SI	328.2 ± 0.6	8.8 ± 0.1	26.8 ± 0.4
	SI-IL	355.6 ± 0.3	12.6 ± 0.1	35.3 ± 0.3
Pb(C6) ₂	SII-LC	339.3 ± 0.1	22.6 ± 0.1	66.6 ± 0.3
	LC-IL	354.2 ± 0.2	1.2 ± 0.1	3.4 ± 0.3
	SI*-IL	332.8 ± 0.4	(#)	
Pb(C7) ₂	SII-SI	344.1 ± 0.1	16.5 ± 0.1	48.0 ± 0.3
	SI-LC (§)	355.9 ± 0.3	12.9 ± 0.1	36.2 ± 0.3
	LC-IL	372.9 ± 0.2	1.3 ± 0.1	3.5 ± 0.3

(§) fusion in two steps (ref 1); (#) Not measurable enthalpy (metastable transition).

^a From reference 2, and ^b from reference 4.

2) X-ray Diffraction

Table S2. Experimental parameters and main crystallographic data for the compounds studied by single crystal XRD.

Data	Pb(C3) ₂	Pb(C5) ₂	Pb(C6) ₂
Empirical Formula	PbC ₆ H ₁₀ O ₄	PbC ₁₀ H ₁₈ O ₄	PbC ₁₂ H ₂₂ O ₄
<i>M_r</i> (g·mol ⁻¹)	353.33	409.43	437.49
Crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic
Space group (No.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (11)	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> -1 (2)
Crystal size (mm)	0.080 × 0.050 × 0.020	0.040 × 0.030 × 0.020	0.070 × 0.030 × 0.005
λ (Å)	0.9779	0.9779	0.7379
Temperature (K)	298(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	4.771(1)	4.7440(9)	4.7400(9)
<i>b</i> (Å)	7.2100(14)	7.2110(14)	7.1920(14)
<i>c</i> (Å)	13.036(3)	17.982(4)	20.573(4)
α (°)	90	91.74(3)	86.98(3)
β (°)	97.76(3)	96.27(3)	84.79(3)
γ (°)	90	90.85(3)	89.18(3)
<i>V</i> (Å ³)	444.32(15)	611.1(2)	697.4(2)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	2.641	2.225	2.083
μ (mm ⁻¹)	18.95	13.80	12.096
Absorption correction	cylindrical	cylindrical	multi-scan
Reflection collected	361	888	2510
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>).	357	865	2495
Parameters refined /restrains	65 / 3	136 / 0	155 / 0
Hydrogen treatment	Not refined	Not refined	Not refined
<i>R</i> -factor	0.0715	0.0482	0.0499
<i>wR</i> 2-factor	0.1713	0.1311	0.1428
Goodness of fit	1.085	1.088	1.038
CCDC deposition numbers	992161	992162	992163

Table S3. Experimental parameters and main crystallographic data for the compounds studied by powder XRD.

Crystal data	Pb(C3) ₂	Pb(C5) ₂	Pb(C6) ₂
formula	PbC ₆ H ₁₀ O ₄	PbC ₁₀ H ₁₈ O ₄	PbC ₁₂ H ₂₂ O ₄
<i>M_r</i> (g·mol ⁻¹)	353.33	409.43	437.49
cell setting, space group (no.)	monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (11)	triclinic, <i>P</i> -1 (2)	triclinic, <i>P</i> -1 (2)
temperature (K)	298(2)	298(2)	298(2)
<i>a</i> (Å)	4.77810(5)	4.82727(6)	4.83942(9)
<i>b</i> (Å)	7.21366(7)	7.27531(7)	7.30791(13)
<i>c</i> (Å)	13.05820(10)	18.08886(16)	20.6726(5)
α (°)	90	91.2653(13)	91.969(2)
β (°)	97.8573(9)	96.9135(10)	95.6808(17)
γ (°)	90	91.2613(13)	88.8359(17)
volume (Å ³)	445.859(7)	630.311(11)	726.98(3)
<i>Z</i> , <i>D_c</i> (g·cm ⁻³)	2, 2.632	2, 2.157	2, 1.999
wavelength (Å)	1.54056	1.54056	0.8266(1)
μ (mm ⁻¹)	21.5	13.8	5.8
Data collection			
diffractometer	X'Pert PRO ALPHA1	X'Pert PRO ALPHA1	SpLine (BM25A, ESRF)
specimen mounting	borosilicate glass capillary		
data collection mode	transmission		
scan mode	2 θ -step scan		
2 θ range (°), step size (° 2 θ)	2.5-85, 0.008	2.5-85, 0.008	1.0-40, 0.015
Refinement			
Refinement method	full-matrix least-squares on <i>I_{net}</i>		
profile function	pseudo-Voigt with axial divergence asymmetry		
<i>R_p</i> , <i>R_{wp}</i> , <i>R_{exp}</i>	0.1359, 0.1791, 0.1353	0.0957, 0.1243, 0.1072	0.0285, 0.0394, 0.0186
<i>R_F</i> , <i>R_{Bragg}</i>	0.0454, 0.0633	0.0436, 0.0325	0.0481, 0.0424
goodness-of-fit	1.324	1.160	2.118
no. of contributing reflections	446	1126	997
no. of parameters	86	98	86
CCDC deposition number	992164	992165	992166

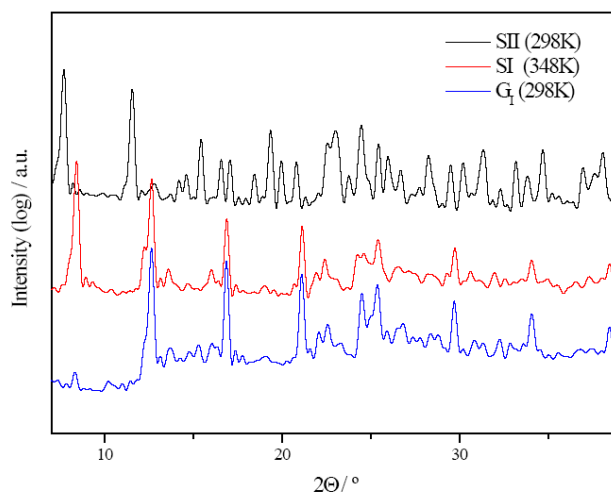
Table S4. Cell parameters for the short lead(II) alkanoates at 298 K.

Data	Pb(C3) ₂ ¹	Pb(C4) ₂ ^{2§}	Pb(C5) ₂ ²	Pb(C6) ₂ ²	Pb(C7) ₂ ^{1#}
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group (No.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (11)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (11)	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> -1 (2)	<i>P</i> -1 (2)
<i>a</i> (Å)	4.771(1)	4.80093(4)	4.82745(6)	4.83930(9)	4.8574(10)
<i>b</i> (Å)	7.2100(14)	7.26249(5)	7.27542(7)	7.30782(13)	7.3046(10)
<i>c</i> (Å)	13.036(3)	15.56795(16)	18.09025(15)	20.6733(5)	23.1846(10)
α (°)	90	90	91.2641(12)	91.971(2)	91.610(10)
β (°)	97.76(3)	96.9765(7)	96.9114(10)	95.6804(17)	95.660(10)
γ (°)	90	90	91.2639(13)	88.8349(17)	90.990(10)
<i>V</i> (Å ³)	444.32(15)	538.784(8)	630.395(11)	726.98(3)	818.1(2)

¹ Solved by SCXRD, and ² solved by HRPD. § From reference 9; and # from reference 10.

Table S5. Pb-O and Pb- Pb distances for Pb(C3)₂ (at 298 K), and for Pb(C5)₂ and Pb(C6)₂ (both at 100 K), obtained from the SCXRD data.

Compound	Atom 1	Atom 2	Count	Distance / Å
Pb(C3) ₂	Pb1	O2	1x	2.362(21)
		O1	1x	2.483(26)
		O3	2x	2.569(13)
		O3	2x	2.696(14)
		O1	1x	2.898(23)
	Pb1	Pb1	2x	4.3566(11)
		Pb1	2x	4.7710(17)
		Pb1	2x	4.9316(13)
Pb(C5) ₂	Pb1	O2	1x	2.402(11)
		O1	1x	2.442(14)
		O3	1x	2.540(12)
		O4	1x	2.580(13)
		O3	1x	2.600(12)
		O4	1x	2.751(13)
		O1	1x	2.892(14)
	Pb1	Pb1	1x	4.3135(16)
		Pb1	1x	4.3361(15)
		Pb1	2x	4.7440(14)
		Pb1	1x	4.8048(17)
		Pb1	1x	4.8894(17)
Pb(C6) ₂	Pb1	O1	1x	2.4132(62)
		O2	1x	2.4696(48)
		O3	1x	2.5280(43)
		O4	1x	2.5846(44)
		O3	1x	2.6039(47)
		O4	1x	2.7781(45)
		O2	1x	2.8604(46)
	Pb1	Pb1	1x	4.3002(13)
		Pb1	1x	4.3203(13)
		Pb1	2x	4.7400(9)
		Pb1	1x	4.7939(15)
		Pb1	1x	4.8769(14)


Figure S5. Diffraction patterns of Pb(C7)₂ in the crystal phase, SII (at room temperature), in the *rotator* phase, SI (at 348 K), and in the *rotator* glass state, G_I (at room temperature, after cooling from the melt), showing the similarities between the structure of the two last ones. The intensity is in logarithmic scale for a better comparison of the diffractograms.

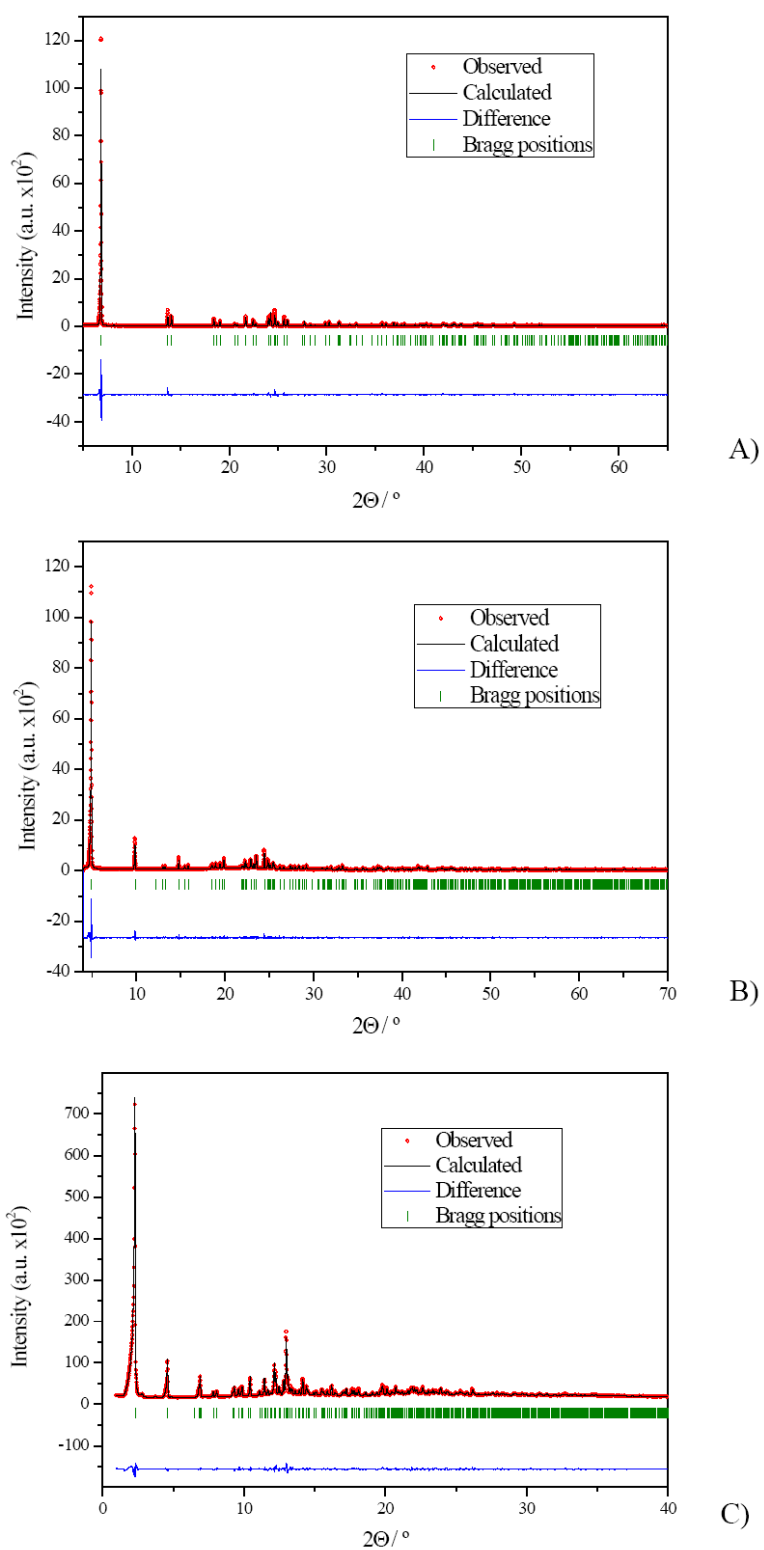


Figure S6. Rietveld refinement for Pb(C3)_2 (A), Pb(C5)_2 (B) and Pb(C6)_2 (C), showing the excellent agreement between the observed and calculated diffraction patterns, their difference, and Bragg positions.

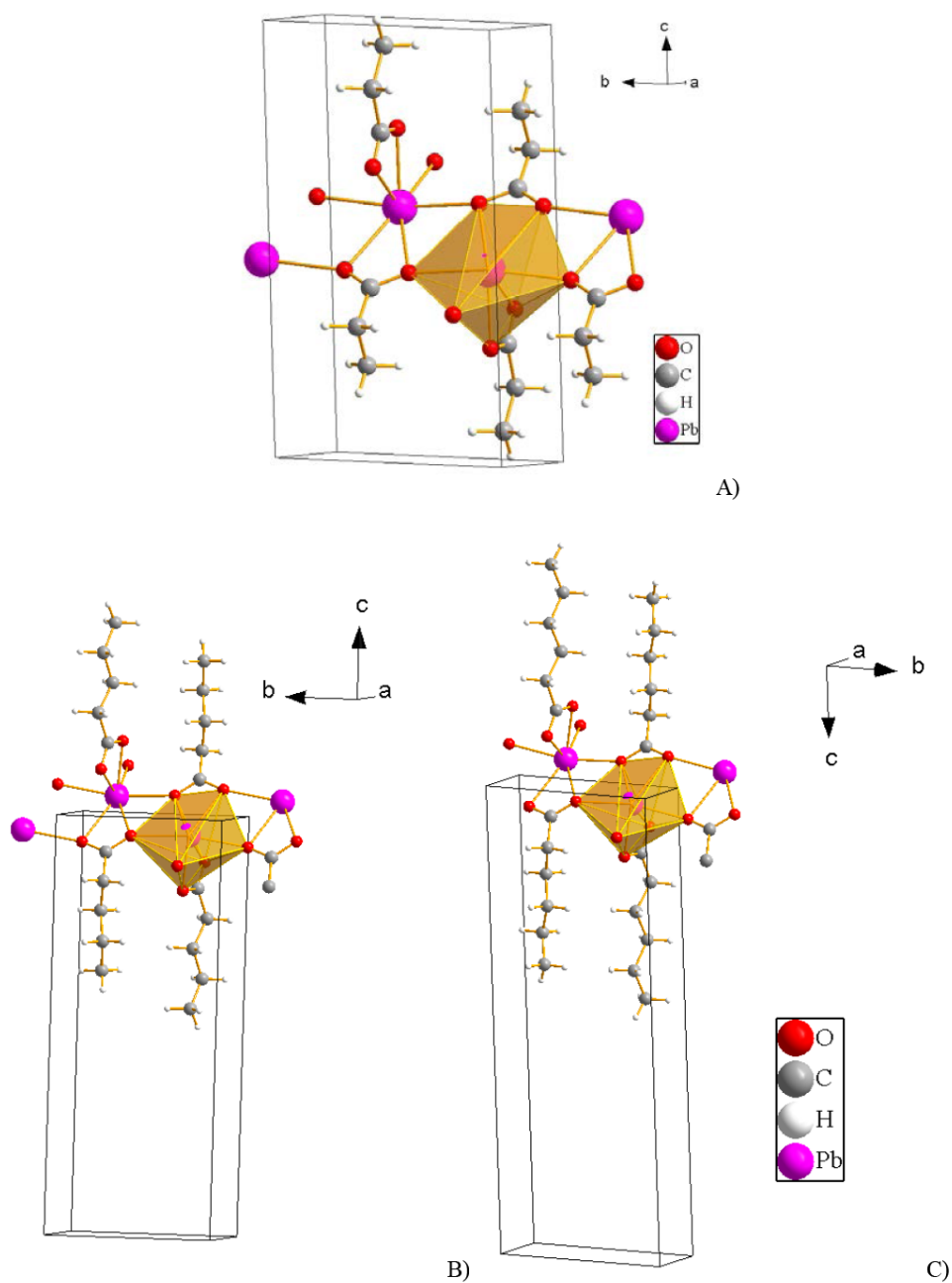
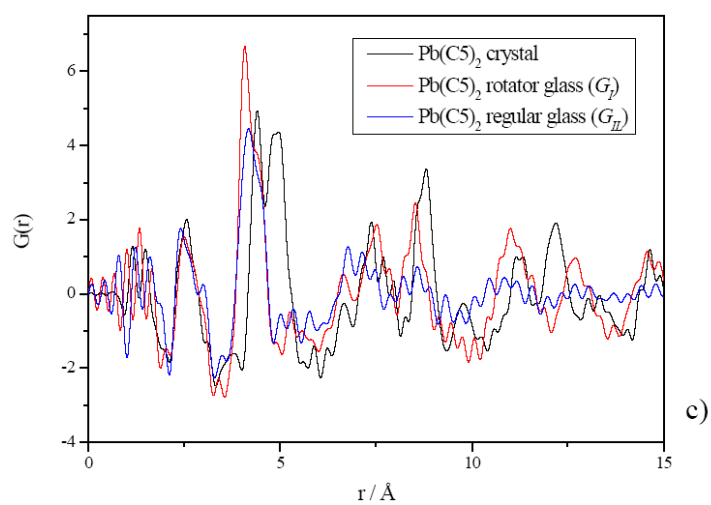
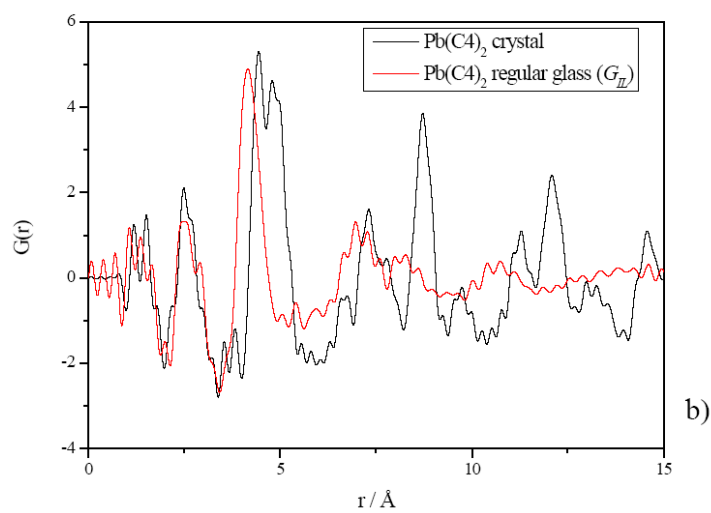
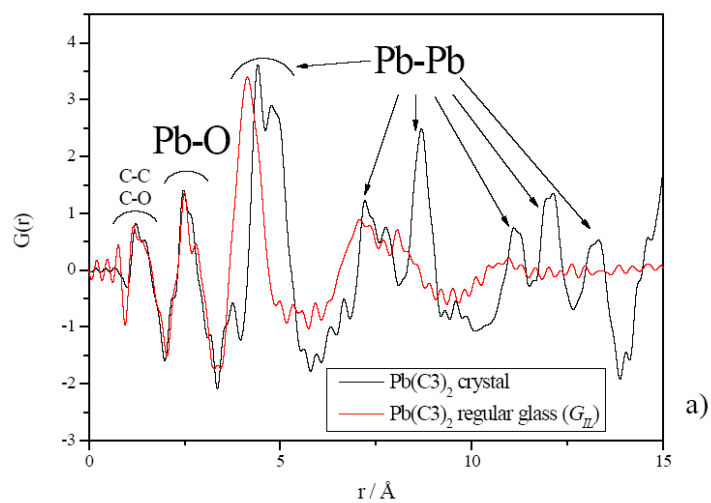


Figure S7. Crystal structures obtained by SCXRD for $\text{Pb}(\text{C}_3)_2$ (A), $\text{Pb}(\text{C}_5)_2$ (B), and $\text{Pb}(\text{C}_6)_2$ (C), showing the coordination polyhedron of the lead(II) atom (hemidirected geometry), in all of the cases, being seven the coordination number.

3) PDF Analysis



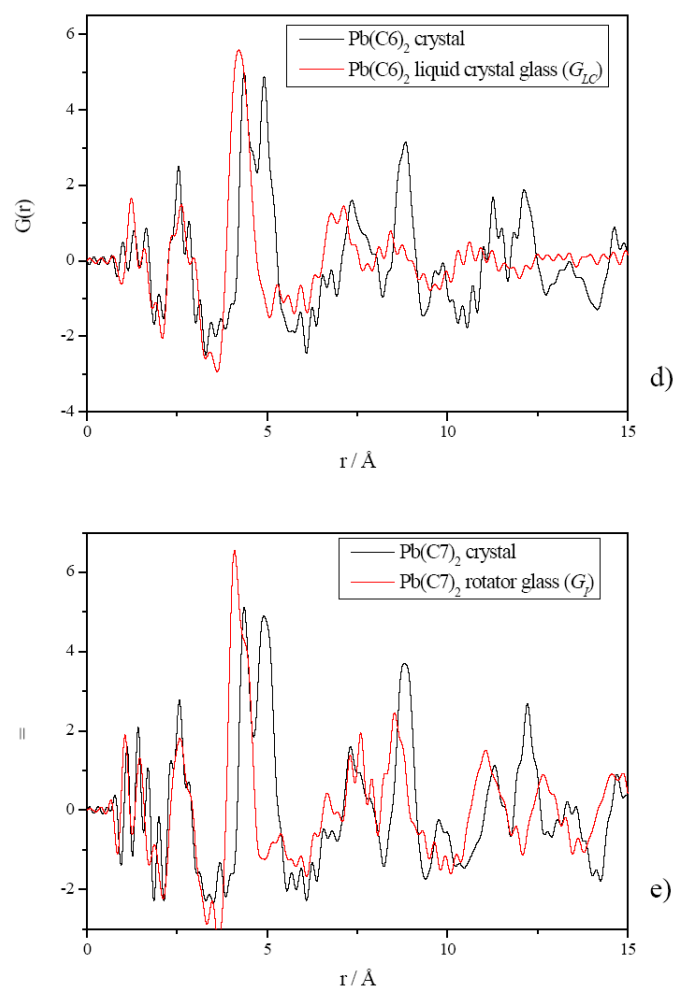


Figure S8. Pair Distribution Function (PDF) Analysis of high-energy X-ray total scattering data for the lead(II) alkanoates, from $\text{Pb}(\text{C}3)_2$ to $\text{Pb}(\text{C}7)_2$ (a to e) in the crystal and their corresponding glass phase(s), in the short distance range. The main distances between atoms, common for the 5 compounds, are shown in a).

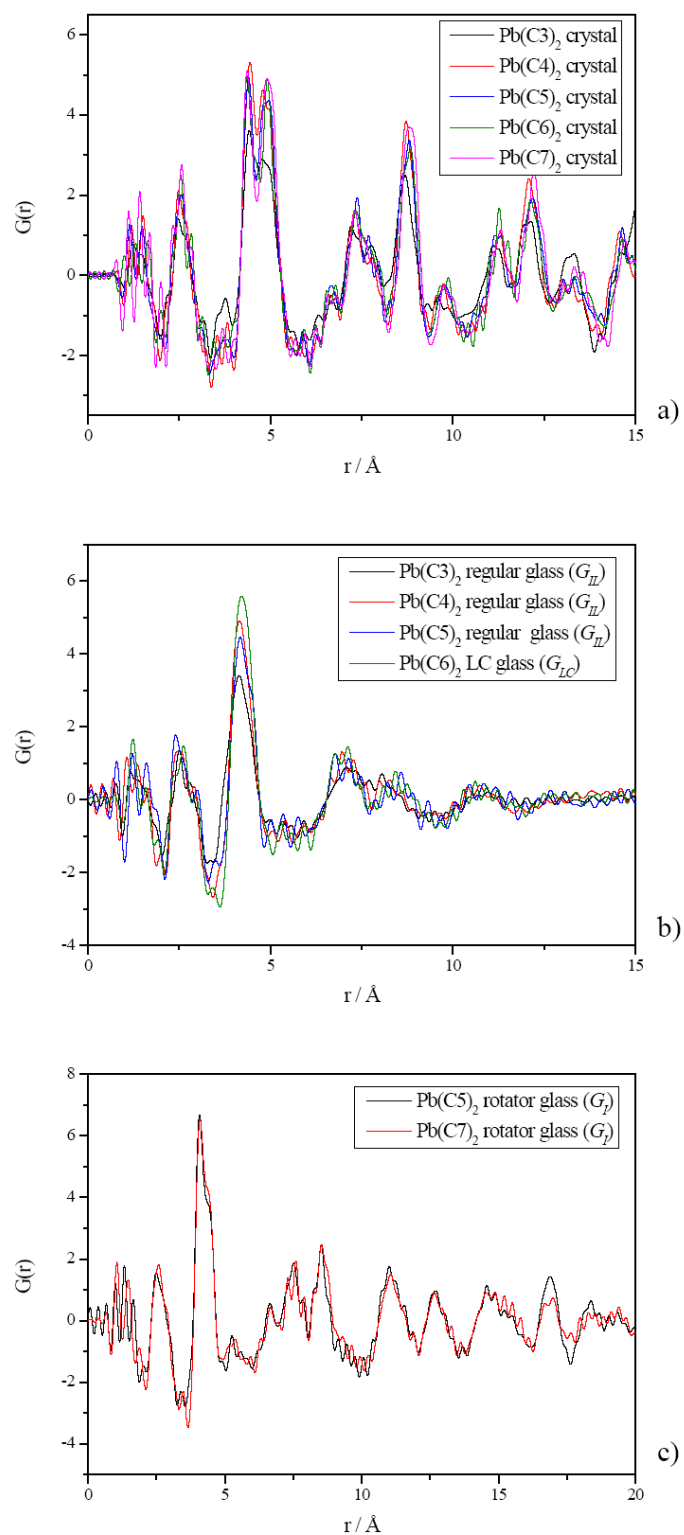


Figure S9. PDF Analysis, grouping by the different phases: crystal (a), regular and liquid crystal glass (b), and rotator glass (c).

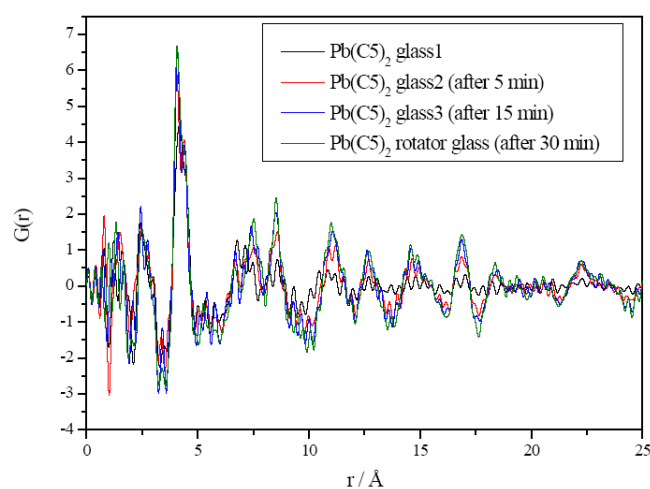


Figure S10. PDF Analysis of $\text{Pb}(\text{C}_5)_2$, showing the evolution from the regular glass into rotator glass in a total time of 20 minutes (the lapse between each measurements is 5 minutes approximately).

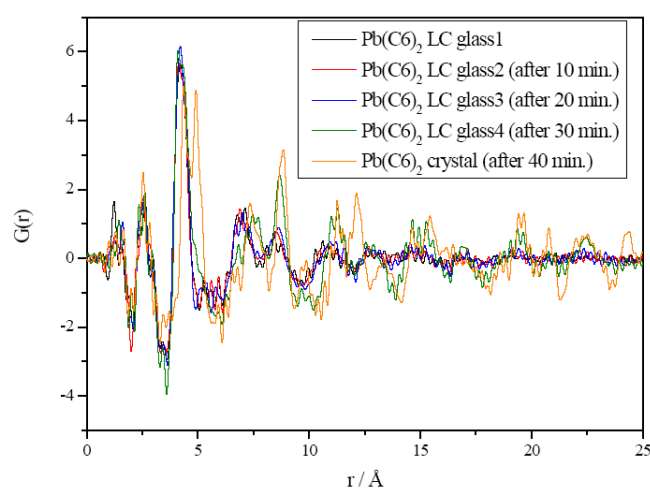


Figure S11. PDF Analysis of $\text{Pb}(\text{C}_6)_2$, showing the partial conversion from the liquid crystal glass into the crystal phase. The lapse between each measurements is 10 minutes approximately, so in 40 minutes, a certain amount of LC glass is still present in the sample.

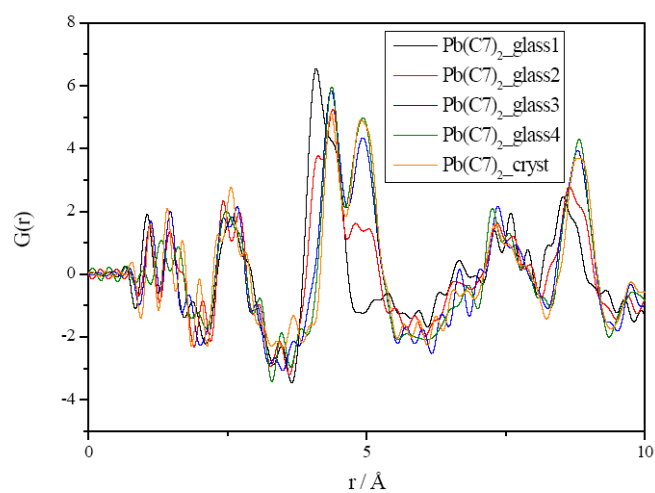


Figure S12. PDF Analysis of Pb(C7)_2 , showing the evolution from the rotator glass into the crystal phase in a total time of 20 minutes (the lapse between each measurements is 5 minutes approximately).

4) Photoluminescence (PL)

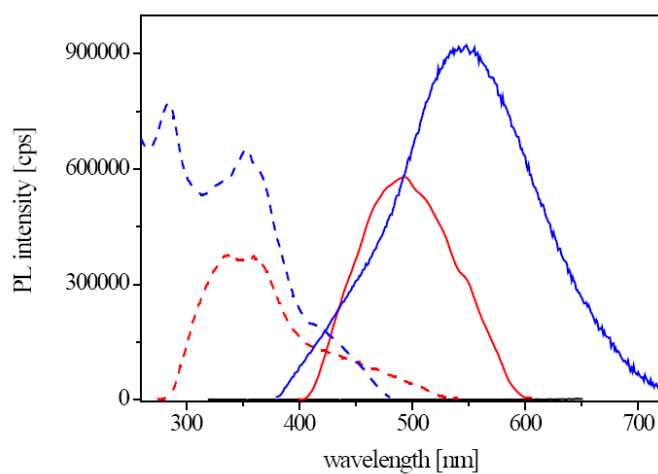


Figure S13. Photoluminescence excitation (dashed lines) and emission (solid lines) spectra of $\text{Pb}(\text{C3})_2$, recorded in the crystal phase at 293 K (black) and 77 K (red) and in the glass phase (blue); for the emission spectra $\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm, while for the excitation spectra $\lambda_{\text{em}} = 560$ nm.

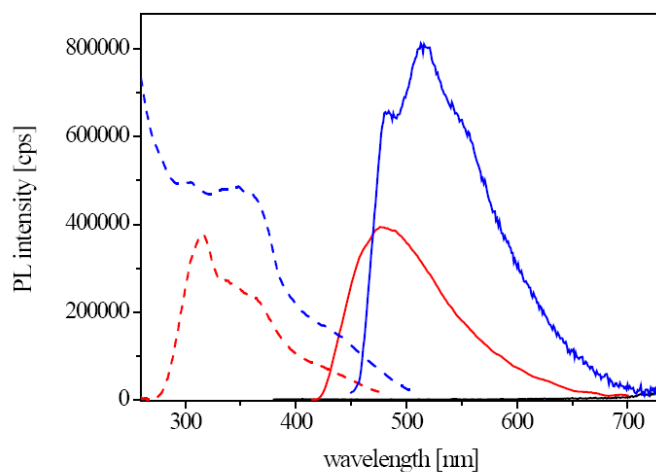


Figure S14. Photoluminescence excitation (dashed lines) and emission (solid lines) spectra of $\text{Pb}(\text{C5})_2$, recorded in the crystal phase at 293 K (black) and 77 K (red) and in the glass phase (blue); for the emission spectra $\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm, while for the excitation spectra $\lambda_{\text{em}} = 520$ nm.

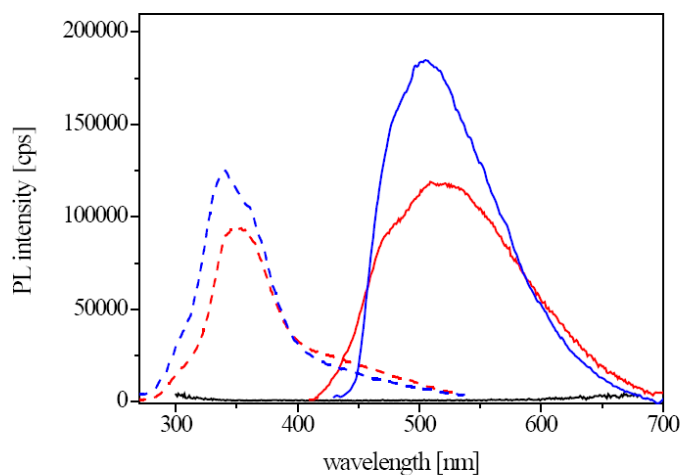


Figure S15. Photoluminescence excitation (dashed lines) and emission (solid lines) spectra of $\text{Pb}(\text{C6})_2$, recorded in the crystal phase at 293 K (black) and 77 K (red) and in the glass phase (blue); for the emission spectra $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm, while for the excitation spectra $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm.

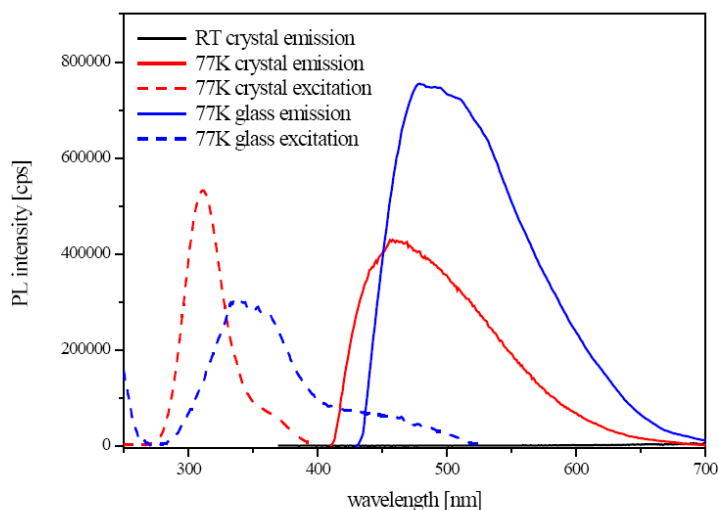


Figure S16. Photoluminescence excitation (dashed lines) and emission (solid lines) spectra of $\text{Pb}(\text{C7})_2$, recorded in the crystal phase at 293 K (black) and 77 K (red) and in the glass phase (blue); for the emission spectra $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm, while for the excitation spectra $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm.

5) C-13 CP/MAS NMR

Measurements of C-13 CP/MAS-NMR and powder XRD as a function of temperature were also carried out to check the similarities in the structures of the rotator phase (SI) and the rotator glass (G_I), where the only difference remains in the dynamic or static nature of the disorder, respectively.

Figure S17 illustrates the C-13 CP/MAS-NMR spectra of the crystal (SII) at 296 K, rotator (SI) at 344 K and rotator glass (G_I) at 298 K from 344 K phases of $Pb(C7)_2$. Seven groups of signals corresponding to the five carbon atoms in the compound, from the carboxylate centered at ~184 ppm to the methyl group centered at ~15 ppm, are observed.

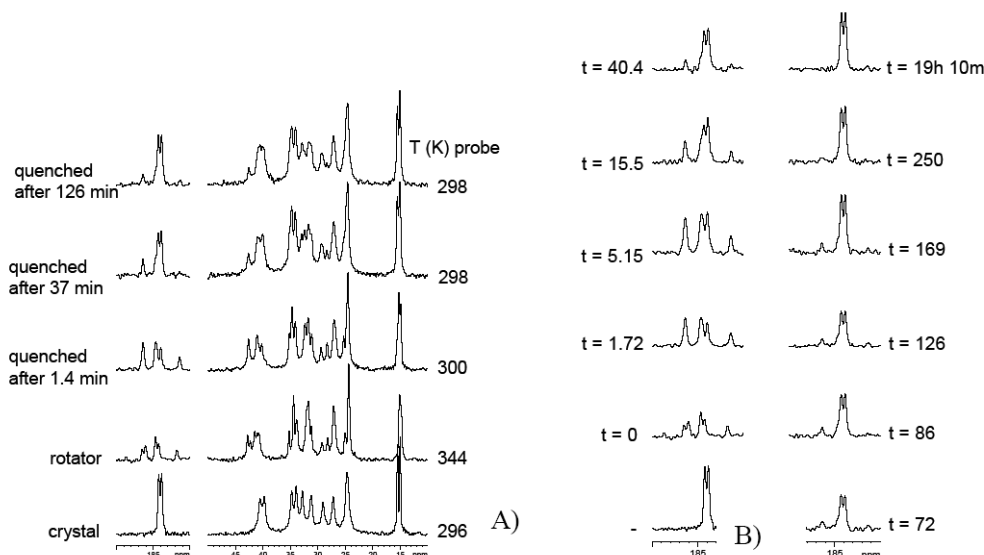


Figure S17. C-13 CP/MAS-NMR spectra of $Pb(C7)_2$: A) showing the crystal (SII) at RT, the rotator phase (SI) at 344 K, and the rotator glass (G_I), quenched and after the indicated time; B) signal corresponding to the carboxylate group showing the formation of the crystal phase (SII) from the rotator glass (G_I) after the time indicated (in minutes).

In the spectrum taken on the crystal (SII), all of the bands appear as doublets with the approximate same area, whereas in the one corresponding to the rotator phase (SI), the doublets associated to the carbons at the end of the chain (methyl and methylene) collapse into a singlet and multiplicity increases for the rest of the carbons. Subsequently the sample was quenched in a CO_2 ice/isopropanol mixture, placed again in the magnet, and measured again at 296 K. This thermal treatment freezes the disorder introduced by the thermal changes and leads to a very similar spectrum to the one at 344 K. The same result was seen by XRD as a function of temperature, and very similar diffraction patterns are obtained in the rotator phase and in the rotator glass (immediately measured at room temperature after melting the sample, Fig. S5).

However, the rotator glass, G_I , converts into the crystal phase (SII) in a short time. Thus, NMR spectra were recorded in the glass state at room temperature at different times, and a quick conversion into SII was observed (Fig. S17B): from 250 minutes on, the signal, corresponding already to the SII phase, remains constant. On the other hand, G_I is much more stable in time at room temperature in the case of $Pb(C7)_2$ defined. In the PDF analysis for $Pb(C7)_2$, the conversion from the rotator glass to the crystal phase was observed in approx. 20 min.

6) Polarized Light Microscopy

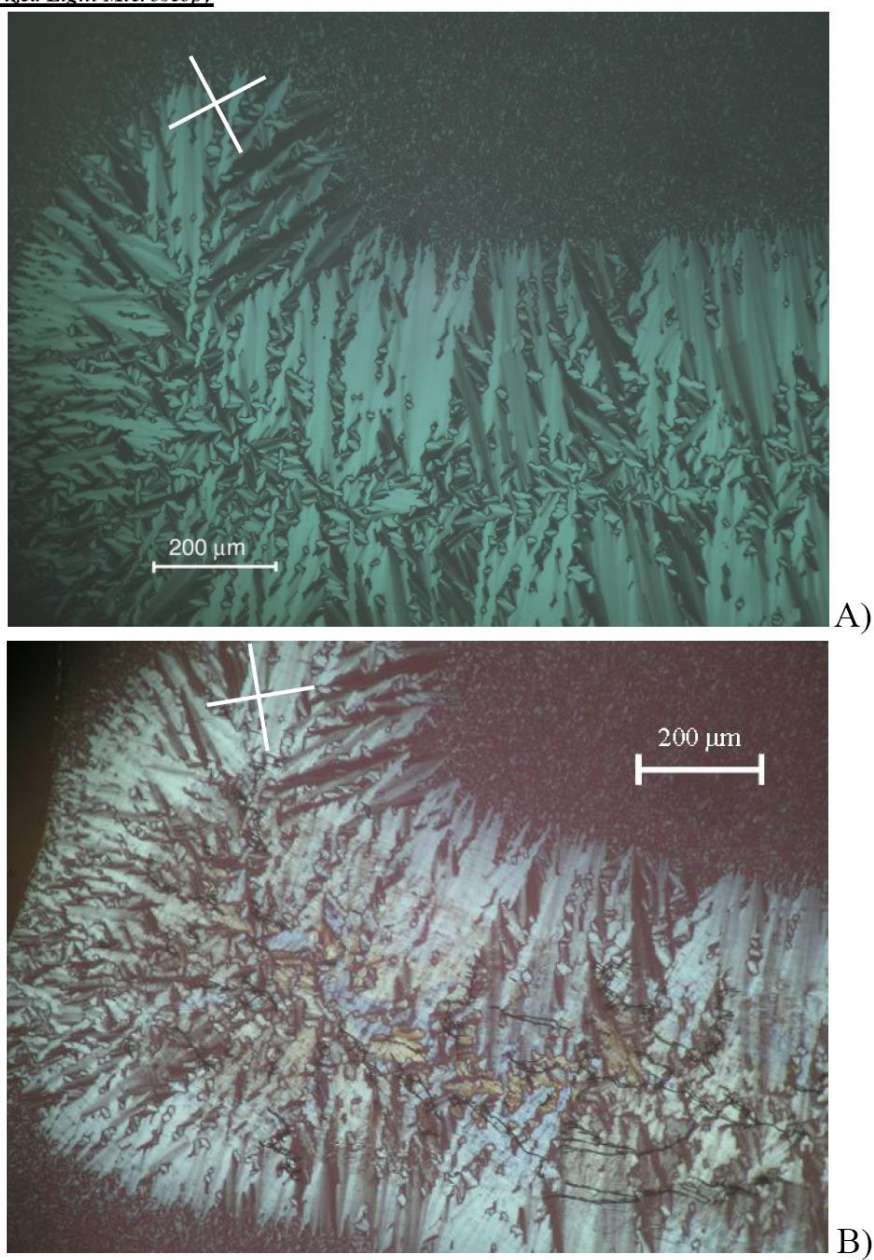


Figure S18. Pictures of $\text{Pb}(\text{C}_6)_2$ A) in the liquid crystals phase (LC), at 350 K, showing the typical fan shape domains of a “smectic A like” (or neat phase); and B) in the undercooled liquid crystal phase (LC’), at room temperature (after cooling the sample below the T_g), where a partial conversion to a solid phase may be present in the middle of the picture. White crosses show the orientation of the crossed polars.

■ REFERENCES

- 1 Sánchez Arenas, A.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R.; Roux, M. V.; Turrión, C. *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 431-441.
- 2 Martínez-Casado, F. J.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López de Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Chem. Therm.* **2007**, *39*(3), 455-461.
- 3 Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Da Silva, I.; Redondo, M. I.; Labrador, A.; Cheda, J. A. R. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*(3), 759-767.
- 4 Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Garrido, L.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*(51), 16601-16609.
- 5 Sheldrick, G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- 6 Chupas, P. J.; Qiu, X. Y.; Hanson, J. C.; Lee, P. L.; Grey, C. P.; Billinge, S. J. L. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, *36*, 1342-1347.
- 7 a) Hammersley, A. P.; Svensson, S. O.; Hanfland, M.; Fitch, A. N.; Häussermann D. *High Press. Res.*, **1996**, *14* (4-6), 235-248; b) Fit2D V9.129 Reference Manual V. 3.1; Hammersley A. P. In ESRF Internal Report, ESRF98HA01T, 1998.
- 8 Juhás P.; Davis, T.; Farrow, C. L.; Billinge S. J. L. *J. Appl. Cryst.*, **2013**, *46*, 560-566.
- 9 Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco M.; Da Silva, I.; Redondo, M. I.; Labrador, A.; Cheda, J. A. R. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*(3), 759-767.
- ¹⁰ Lacouture, F.; Francois, M.; Didierjean, C.; Rivera, J. P.; Rocca, E.; Steinmetz, J. *Acta Cryst.* **2001** *C57*, 530-531.

Artículo 10 (Capítulo 3.3)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2011**, *11*, 4080-4089

Manganese(II) Butyrate-Based MOFs: Structures, Thermal and Magnetic Properties

F. J. Martínez Casado, O. Fabelo, J. A. Rodríguez-Velamazán,| M. Ramos Riesco, J. A. Rodríguez Cheda, . Labrador, C. Rodríguez-Blanco, J. Campo, V. Sánchez-Alarcos, and H. Müller.

Manganese(II) Butyrate-Based MOFs: Structures, Thermal and Magnetic Properties

F. J. Martínez Casado,^{†,‡,*} O. Fabelo,^{§,||} J. A. Rodríguez-Velamazán,^{§,||} M. Ramos Riesco,[⊥] J. A. Rodríguez Cheda,[⊥] A. Labrador,[†] C. Rodríguez-Blanco,[§] J. Campo,[§] V. Sánchez-Alarcos,[#] and H. Müller[▽]

[†]ESRF BM16-Laboratori de Llum Sincrotró (LLS), 38043 Grenoble, France

[‡]Laboratorio de Estudios Cristalograficos, IACT, CSIC-Universidad de Granada, Edificio Inst. López Neyra, Avenida del Conocimiento s/n, P.T. Ciencias de la Salud, E-18100 Armilla, Granada, Spain

[§]Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

^{||}Institut Laue-Langevin, 6, rue Jules Horowitz BP 156 –38042 Grenoble Cedex 9, France

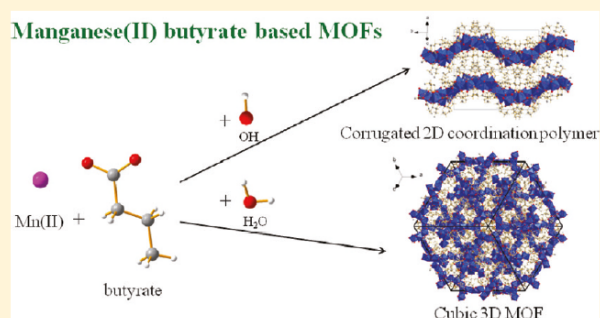
[⊥]Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

[#]Departamento de Física, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain

[▽]ESRF Chemistry Laboratory, 38043 Grenoble, France

S Supporting Information

ABSTRACT: In the quest for new synthetic strategies for designing new magnetic metal–organic frameworks, two manganese(II) butyrate-based compounds have been synthesized and characterized for the first time. Both compounds have been studied in depth by single crystal X-ray diffraction and powder neutron diffraction, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, SQUID magnetometry, and FTIR spectroscopy. The structures of both compounds are different from the typical lamellar one of most of metal alkanoates. The first one (hexamanganese(II) hydroxy undecabutanoate) presents an isostructural solid-to-solid transition at low temperature, with a packing of corrugated layers (2D coordination polymer) in a monoclinic unit cell ($P2_1/n$), while the other one (diaqua pentamanganese(II) decabutanoate) shows a 3D framework in a cubic lattice ($Ia-3$). The magnetic properties of both systems reveal the existence of an overall antiferromagnetic interaction involving an extensive exchange coupling network. These polynuclear complexes show that short metal alkanoates of transition metals, or even, mixed ligand complexes could be a way to design compounds with interesting properties (magnetic, porous, ...).



1. INTRODUCTION

The great attention drawn in the last years by metal–organic frameworks (MOFs), reflected in the huge number of papers devoted to this emerging class of crystalline inorganic–organic hybrid materials,¹ is due to the diversity of potential applications, ranging from sensing, catalysis, and separation to multifunctionality. The possibility of obtaining a multifunctional material comes from the modular structure and flexibility for structural design of these compounds. Thanks to the use of constitutive transition-metal ions within the framework of the structure, magnetic MOFs are probably the most abundant multifunctional materials of this type.^{1c} In the search for new synthetic strategies for the obtaining of new magnetic MOFs with interesting properties, we have set our attention into the poorly studied family of metal alkanoates.

Metal alkanoates, commonly known as metal soaps, belong to the more general family of organic salts, which owe their

importance to their characteristic amphiphilic structure: organic and inorganic. Specifically, metal alkanoates present interesting properties not only as surfactants in solution, but also as pure compounds for the polymorphism and *polymesomorphism* (liquid crystal, rotator^{2–4} or condic^{5,6} phases) they may present.

Many metal alkanoate series have been studied so far,^{7–11} specially alkali,^{12,13} alkali-earth and others like thallium(I),⁶ lead(II),^{3,14,15} copper(II),^{16,17} zinc,^{18,19} or, recently, some lanthanide metals.²⁰ However, there is a lack of information (thermal, crystallographic, magnetic, etc.) about many transition metals alkanoates (apart from Cu and Zn). Only a few generic studies were carried out in some long manganese(II) alkanoates.^{21–23}

Received: May 23, 2011

Revised: July 13, 2011

Published: July 20, 2011

- (13) Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, *209* (2), 164–169.
- (14) (a) Amorim da Costa, A. M.; Burrows, H. D.; Gerald, C. F. C. G.; Teixeira-Dias, J. J. C.; Bazuin, C. G.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Blackmore, E.; Tiddy, G. J. T.; Turner, D. L. *Liq. Cryst.* **1986**, *1* (3), 215–226. (b) Bazuin, C. G.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Amorim da Costa, A. M.; Burrows, H. D.; Gerald, C. F. C. G.; Teixeira-Dias, J. J. C.; Blackmore, E.; Tiddy, G. J. T. *Liq. Cryst.* **1988**, *3* (12), 1655–1657. (c) Schwede, J.; Koehler, L.; Grossmann, H. P.; Pietralla, M.; Burrows, H. D. *Liquid Cryst.* **1994**, *16* (2), 267–276.
- (15) Martínez Casado, F. J.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López de Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39* (3), 455–461.
- (16) (a) Bird, M. J.; Lomer, T. R. *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 242–246. (b) Lomer, T. R.; Perera, K. *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 2912–2913. (c) Lomer, T. R.; Perera, K. *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 2913–2915.
- (17) Ramos Riesco, M.; Martínez Casado, F. J.; López-Andrés, S.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Torres, M. R.; Garrido, L.; Rodríguez Cheda, J. A. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* (7), 2547–2554.
- (18) Barman, S.; Vasudevan, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (45), 22407–22414.
- (19) Taylor, R. A.; Ellis, H. A. *Liq. Cryst.* **2009**, *36* (3), 257–268.
- (20) (a) Binnemans, K.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Bruce, D. W. *Liq. Cryst.* **1999**, *26* (11), 1717–1721. (b) Binnemans, K.; Jongen, L.; Bromant, C.; Hinz, D.; Meyer, G. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (26), 5938–5945. (c) Jongen, L.; Binnemans, K.; Hinz, D.; Meyer, G. *Liq. Cryst.* **2001**, *28* (6), 819–825. (d) Jongen, L.; Binnemans, K.; Hinz, D.; Meyer, G. *Mater. Sci. Eng., C* **2001**, *18*, 199–204.
- (21) Varma, R. P.; Singh, K. *Transition Met. Chem.* **1980**, *5* (1), 39–42.
- (22) Mehrotra, K. N.; Rawat, M. K. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270* (12), 1232–1236.
- (23) Upadhyaya, S. K.; Sharma, P. S. *Asian J. Chem.* **1997**, *9* (3), 388–394.
- (24) (a) Vand, V.; Lomer, T. R.; Lang, A. *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 214–220. (b) Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 11–14. (c) Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 14–17. (d) Dumbleton, J. H.; Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 301–307.
- (25) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; García Pérez, M. V.; Redondo, M. I.; López Andrés, S.; Rodríguez Cheda, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (39), 12896–12902.
- (26) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Da Silva, I.; Labrador, A.; Redondo, M. I.; García Pérez, M. V.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (31), 10075–10085.
- (27) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R. *J. Term. Anal. Calorim.* **2007**, *87* (1), 73–77.
- (28) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Da Silva, I.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R. *RSC Adv.* (in press)
- (29) Enders-Beumer, A.; Harkema, S. *Acta Crystallogr. B* **1973**, *29*, 682–685.
- (30) Cameron, T. S.; Mannan, K. M.; Rahman, M. O. *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 87–90.
- (31) Shaikh, A. M.; Dhar, V. *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 635–636.
- (32) Maruyama, H.; Tomiie, Y.; Mizutani, I.; Yamazaki, Y.; Uesu, Y.; Yamada, N.; Kobayashi, J. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, *23*, 899. (b) Mizutani, I.; Yamazaki, Y.; Uesu, Y.; Yamada, N.; Kobayashi, J.; Maruyama, H.; Tomiie, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, *23*, 900.
- (33) Kiosse, G. A.; Razdbreev, I. M.; Malinowskii, T. I. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1988**, *33*, 690.
- (34) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (4), 1021–1032.
- (35) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Da Silva, I.; Redondo, M. I.; Labrador, A.; Cheda, J. A. R. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (3), 759–767.
- (36) Battaglia, L. P.; Corradi, A. B.; Menabue, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, *8*, 1653–1657.
- (37) Li, J.; Yang, S.; Zhang, F.; Tang, Z.; Ma, S.; Shi, Q.; Wu, Q.; Huang, Z. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294* (1), 109–113.
- (38) Mehrotra, R. C.; Bohra, R. *Metal Carboxylates*; Academic Press: New York, 1983.
- (39) Cambridge Crystallographic Database 2006, Cambridge Crystallographic Data Centre: 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, United Kingdom.
- (40) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.
- (41) J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B* **192** (1992) 55 Available at: www.ill.eu/sites/fullprof.
- (42) Kim, K. S.; Barteau, M. A. *Langmuir* **1988**, *4* (4), 945–953.
- (43) Kim, Y.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7520–7526.
- (44) Wang, M.; Ma, C. B.; Wang, H. S.; Chen, C. N.; Liu, Q. T. *J. Mol. Struct.* **2008**, *873* (1–3), 94–100.
- (45) Reynolds, R. A.; Dunham, W. R.; Coucouvanis, D. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1232–1241.
- (46) Luo, F.; Che, Y.; Zheng, Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 358–362.
- (47) Price, D. J.; Batten, S. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2161–2167.
- (48) Chen, X. M.; Tong, Y. X.; Xu, Z. T.; Mak, T. C. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, *24*, 4001–4004.
- (49) Rodríguez-Forte, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E. *Chem.—Eur. J.* **2001**, *7*, 627–637.

Supporting Information

Tables

Table S1. Mn–Mn and Mn–O distances for $[\text{Mn}_6(\text{but})_{11}(\text{OH})]_n$ (at 100 and 298 K)

Atom 1	Atom 2	Count	d 1,2 [Å] (100 K)	d 1,2 [Å] (298 K)	difference [Å]
Mn1	Mn4	1x	3.2940(19)	3.2764(16)	0,0176
	Mn6	1x	3.3645(21)	3.3852(21)	-0,0207
	Mn2	1x	3.7482(19)	3.7504(17)	-0,0022
Mn2	Mn4	1x	3.2648(20)	3.2713(18)	-0,0065
	Mn3	1x	3.3533(19)	3.3810(19)	-0,0277
	Mn1	1x	3.7482(19)	3.7504(17)	-0,0022
Mn3	Mn5	1x	3.3518(19)	3.3504(18)	0,0014
	Mn2	1x	3.3533(19)	3.3772(17)	-0,0239
	Mn6	1x	3.3718(19)	3.3810(19)	-0,0092
Mn4	Mn2	1x	3.2648(20)	3.2713(18)	-0,0065
	Mn1	1x	3.2940(19)	3.2764(16)	0,0176
	Mn5	1x	3.5323(18)	3.4982(17)	0,0341
Mn5	Mn3	1x	3.3518(19)	3.3772(17)	-0,0254
	Mn4	1x	3.5323(18)	3.4982(17)	0,0341
Mn6	Mn1	1x	3.3645(21)	3.3504(18)	0,0141
	Mn3	1x	3.3718(19)	3.3852(21)	-0,0134
Mn1	O6	1x	2.0971(77)	2.0747(99)	0,0224
	O1H	1x	2.1165(50)	2.0982(71)	0,0183
	O11	1x	2.1179(59)	2.1128(48)	0,0051
	O13	1x	2.2756(52)	2.2616(47)	0,014
	O18	1x	2.2873(58)	2.2835(65)	0,0038
	O1	1x	2.3379(77)	2.3351(81)	0,0028
Mn2	O5	1x	2.0864(68)	2.0985(78)	-0,0121
	O1H	1x	2.1378(55)	2.1365(54)	0,0013
	O4	1x	2.1519(68)	2.1560(54)	-0,0041
	O15	1x	2.2306(50)	2.2215(50)	0,0091
	O10	1x	2.2514(53)	2.2546(50)	-0,0032
	O19	1x	2.2810(57)	2.3019(60)	-0,0209
Mn3	O19	1x	2.1404(57)	2.1445(48)	-0,0041
	O8	1x	2.1617(52)	2.1565(54)	0,0052
	O17	1x	2.1659(71)	2.1653(74)	0,0006
	O22	1x	2.1842(59)	2.203(5)	-0,0187
	O3	1x	2.2051(68)	2.2118(61)	-0,0067
	O10	1x	2.2219(53)	2.2188(54)	0,0031
Mn4	O2	1x	2.1440(73)	2.1200(53)	0,024
	O20	1x	2.1538(61)	2.1474(78)	0,0064
	O1H	1x	2.1784(52)	2.1698(55)	0,0086
	O7	1x	2.1840(56)	2.1774(46)	0,0066
	O13	1x	2.2272(53)	2.2338(54)	-0,0066
	O15	1x	2.2502(58)	2.2878(60)	-0,0376
Mn5	O16	1x	2.0609(70)	2.0426(72)	0,0183
	O14	1x	2.1172(54)	2.1124(55)	0,0048
	O21	1x	2.1310(54)	2.1209(50)	0,0101
	O3	1x	2.1413(53)	2.1385(55)	0,0028
	O7	1x	2.1868(60)	2.1560(65)	0,0308
	O8	1x	2.4427(72)	2.5831(74)	-0,1404
Mn6	O12	1x	2.0797(64)	2.0811(81)	-0,0014
	O9	1x	2.1077(69)	2.1183(74)	-0,0106
	O1	1x	2.1702(53)	2.1617(54)	0,0085
	O22	1x	2.1887(62)	2.1962(58)	-0,0075
	O18	1x	2.1894(73)	2.2713(92)	-0,0819
	O17	1x	2.4868(59)	2.4249(60)	0,0619

Table S2. Mn–Mn and Mn–O distances for $[\text{Mn}_5(\text{but})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (at 100 and 298 K)

Atom 1	Atom 2	Count	d 1,2 [Å] (100 K)	d 1,2 [Å] (298 K)	difference [Å]
Mn1	Mn5	1x	3.2908(5)	3.3039(5)	-0,0131
	Mn5	1x	3.6478(5)	3.6614(6)	-0,0136
Mn2	Mn3	1x	3.3187(5)	3.3229(5)	-0,0042
	Mn4	1x	3.3437(4)	3.3671(5)	-0,0234
	Mn3	1x	3.6862(5)	3.6832(6)	0,0030
Mn3	Mn2	1x	3.3187(5)	3.3229(5)	-0,0042
	Mn2	1x	3.6862(5)	3.6832(5)	0,0030
Mn4	Mn2	1x	3.3437(4)	3.3671(5)	-0,0234
	Mn5	1x	3.3473(4)	3.3723(5)	-0,0250
Mn5	Mn1	1x	3.2908(5)	3.3039(5)	-0,0131
	Mn4	1x	3.3473(4)	3.3723(5)	-0,0250
	Mn1	1x	3.6478(5)	3.6614(6)	-0,0136
Mn1	O7	1x	2.0682(12)	2.0731(17)	-0,0049
	O9	1x	2.1186(12)	2.1113(17)	0,0073
	O16	1x	2.1273(12)	2.1247(17)	0,0026
	O17	1x	2.1819(12)	2.1851(13)	-0,0032
	O15	1x	2.1972(12)	2.1977(13)	-0,0005
	O2W	1x	2.3486(12)	2.3667(15)	-0,0181
Mn2	O3	1x	2.1004(12)	2.0879(17)	0,0125
	O20	1x	2.2005(12)	2.2182(13)	-0,0177
	O12	1x	2.2036(13)	2.2183(13)	-0,0147
	O1W	1x	2.2314(13)	2.2186(13)	0,0128
	O13	1x	2.2320(12)	2.2523(13)	-0,0203
	O2	1x	2.2359(12)	2.2576(13)	-0,0217
Mn3	O19	1x	2.0874(15)	2.0907(17)	-0,0033
	O14	1x	2.1077(12)	2.1085(17)	-0,0008
	O11	1x	2.1155(12)	2.1245(17)	-0,0090
	O13	1x	2.1509(12)	2.1716(13)	-0,0207
	O2	1x	2.2153(12)	2.2060(13)	0,0093
	O1W	1x	2.3564(12)	2.3681(14)	-0,0117
Mn4	O4	1x	2.1058(12)	2.1058(17)	0,0000
	O5	1x	2.1191(13)	2.1121(17)	0,0070
	O12	1x	2.2075(12)	2.2276(13)	-0,0201
	O10	1x	2.2163(13)	2.2295(13)	-0,0132
	O8	1x	2.2193(12)	2.2350(13)	-0,0157
	O20	1x	2.2641(12)	2.2535(13)	0,0106
Mn5	O6	1x	2.0879(12)	2.0830(17)	0,0049
	O10	1x	2.1994(13)	2.2040(13)	-0,0046
	O15	1x	2.2071(12)	2.2237(13)	-0,0166
	O8	1x	2.2269(12)	2.2302(13)	-0,0033
	O2W	1x	2.2347(12)	2.2584(14)	-0,0237
	O17	1x	2.2348(12)	2.2634(13)	-0,0286

Table S3. Structural details for the different bridged between manganese ions in **1**.

Mn(II)···Mn(II)	Distances/Å	<i>syn-syn</i> and/or <i>anti-syn</i> Bridges	Bridge 2/ atom/ angle	Bridge 3/ atom/ angle
Mn(1)···Mn(2)	3.748(2)	syn-syn	μ -OXO _{OH} (O1H) [123.5(3)°]	
Mn(1)···Mn(3) ^a	6.215(2)	anti-anti		
Mn(1)···Mn(4)	3.294(2)	syn-syn	μ -OXO _{OH} (O1H) [101.1(2)°]	μ -OXO _{COO} (O13) [94.0(2)°]
Mn(1)···Mn(5)	5.803(2)	anti-syn		
Mn(1)···Mn(6)	3.364(2)	syn-syn	μ -OXO _{COO} (O1) [96.5(2)°]	μ -OXO _{COO} (O18) [97.4(2)°]
Mn(2)···Mn(3) ^b	3.353(2)	syn-syn	μ -OXO _{COO} (O10) [97.2(2)°]	μ -OXO _{COO} (O10) [98.6(2)°]
Mn(2)···Mn(4)	3.265(2)	syn-syn	μ -OXO _{OH} (O1H) [98.3(2)°]	μ -OXO _{COO} (O15) [93.6(2)°]
Mn(2)···Mn(5)	5.641(2)	anti-syn		
Mn(2)···Mn(6) ^c	5.638(2)	anti-syn		
Mn(3)···Mn(4)	6.204(2)	anti-anti		
Mn(3)···Mn(5)	3.352(2)	syn-syn	μ -OXO _{OH} (O3) [100.9(2)°]	μ -OXO _{COO} (O8) [93.2(2)°]
Mn(3)···Mn(6) ^d	3.372(2)	anti-syn	μ -OXO _{OH} (O17) [93.6(2)°]	μ -OXO _{COO} (O22) [100.9(2)°]
Mn(4)···Mn(5)	3.532(2)	syn-syn syn-syn	μ -OXO _{OH} (O7) [107.8(2)°]	
Mn(4)···Mn(6)	5.503(2)	anti-syn		
Mn(5)···Mn(6) ^e	5.664(2)	anti-syn		

Symmetry codes: a = 0.5-x, -0.5+y, 1.5-z; b = 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z; c = 1-x, -y, 2-z; d = 0.5-x, 0.5+y, 1.5-z;
e = 0.5-x, 0.5+y, 1.5-z

Table S4. Structural details for the different bridged between manganese ions in **2**.

Mn(II)···Mn(II)	Distances/Å	<i>syn-syn</i> and/or <i>anti-syn</i> Bridges	Bridge 2/ atom/ angle	Bridge 3/ atom/ angle
Mn(1)···Mn(1) ^a	5.6631(8)	anti-syn		
Mn(1)···Mn(4)	5.8301(9)	anti-syn		
Mn(1)···Mn(5)	3.6479(7)	syn-syn syn-syn	μ -oxo _{ow} (O2w) [105.44(8)°]	
Mn(1)···Mn(5) ^b	3.2907(7)	syn-syn	μ -oxo _{coo} (O15) [96.68(8)°]	μ -oxo _{coo} (O17) [96.30(8)°]
Mn(2)···Mn(3)	3.3186(7)	syn-syn	μ -oxo _{coo} (O2) [96.42(8)°]	μ -oxo _{coo} (O13) [98.40(9)°]
Mn(2)···Mn(3) ^c	3.6863(7)	syn-syn syn-syn	μ -oxo _{ow} (O1w) [106.88(9)°]	
Mn(2)···Mn(4)	3.3437(7)	syn-syn	μ -oxo _{coo} (O12) [98.56(9)°]	μ -oxo _{coo} (O20) [97.02(9)°]
Mn(3)···Mn(3) ^d	5.5724(8)	anti-syn		
Mn(3)···Mn(4)	5.5686(9)	anti-syn		
Mn(4)···Mn(5)	3.3186(7)	syn-syn	μ -oxo _{coo} (O8) [97.73(8)°]	μ -oxo _{coo} (O10) [98.59(8)°]
Symmetry codes: a = z, 0.5-x, -0.5+y; b = z, 0.5-x, -0.5+y; c = z, 0.5+y, 1-y; d = z, 0.5+x, 1-y;				

Figures

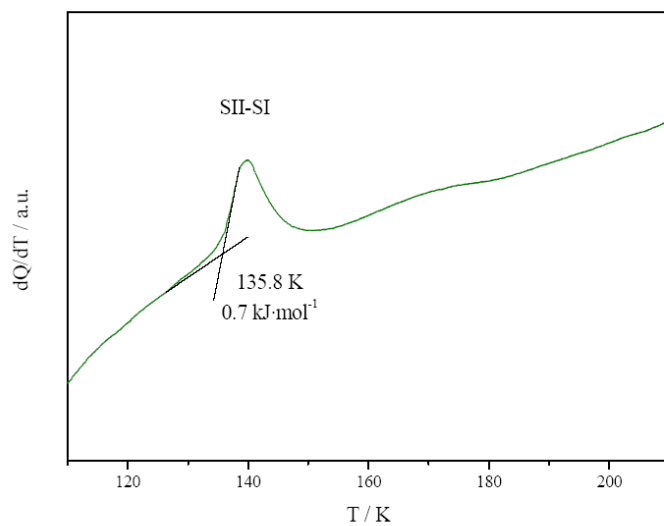


Figure S1. DSC thermogram of compound **1** in the low temperature range, showing the SII-SI transition.

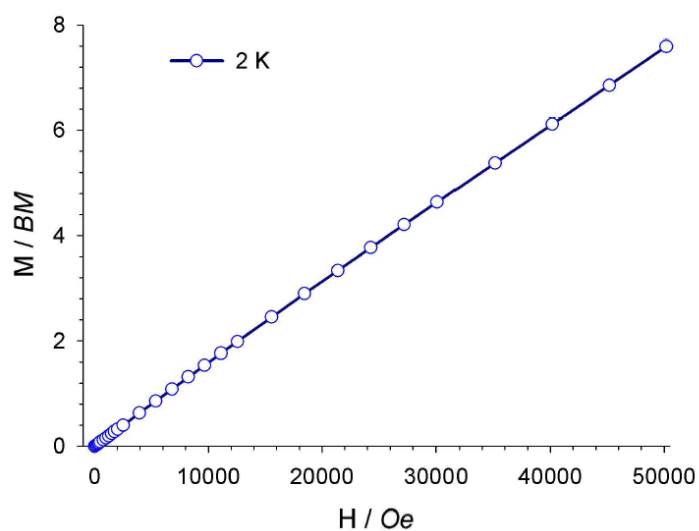


Figure S2. Magnetization curve for a polycrystalline sample of $[\text{Mn}_6(\text{but})_{11}(\text{OH})]_n$ (**1**) at 2 K.

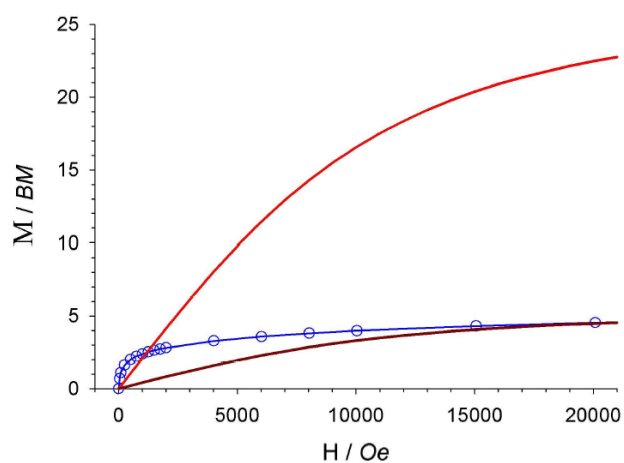


Figure S3. Magnetization curve for a polycrystalline sample of $[\text{Mn}_5(\text{but})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**) at 2K. The dark red curve show the Brillouin curve, calculated from one isolate Mn(II) ions while the light red curve show the Brillouin curve for five non-interacting Mn(II) ions ($S = 5/2$, $g = 2.00$).

Artículo 11 (Capítulos 3.3; 4.2.1)

J. Phys. Chem. B **2010**, *114*, 10075–10085

Thermal and Structural Study of the Crystal Phases and Mesophases in the Lithium and Thallium(I) Propanoates and Pentanoates Binary Systems: Formation of Mixed Salts and Stabilization of the Ionic Liquid Crystal Phase

F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, I. da Silva, A. Labrador, M. I. Redondo, M. V. García Pérez, S. López-Andrés, and J. A. Rodríguez Cheda.

Thermal and Structural Study of the Crystal Phases and Mesophases in the Lithium and Thallium(I) Propanoates and Pentanoates Binary Systems: Formation of Mixed Salts and Stabilization of the Ionic Liquid Crystal Phase

F. J. Martínez Casado,[†] M. Ramos Riesco,[§] I. da Silva,[‡] A. Labrador,[†] M. I. Redondo,[§] M. V. García Pérez,[§] S. López-Andrés,^{||} and J. A. Rodríguez Cheda^{*,§}

BM16-Laboratori de Llum Sincrotó (LLS), c/o European Synchrotron Radiation Facility, 38043 Grenoble, France; BM25-Spline, c/o European Synchrotron Radiation Facility, 38043 Grenoble, France; Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain; and Departamento de Crystalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

Received: April 8, 2010; Revised Manuscript Received: June 18, 2010

The temperature and enthalpy vs composition phase diagrams of the binary systems $[xC_2H_5CO_2Li + (1 - x)C_2H_5CO_2Tl]$, and $[x(n-C_4H_9CO_2Li) + (1 - x)n-C_4H_9CO_2Tl]$, where x is the mole fraction, were determined by DSC. Both binary systems display the formation of one 2:1 mixed salt each (at $x = 0.667$) that appear as a peritectic (incongruent melting) at $T_{fus} = 512.0$ K, and $T_{fus} = 461.1$ K, with $\Delta_{fus}H_m = 13.76$ and 8.08 kJ·mol⁻¹ for Li–Tl (I) propanoates, and n -pentanoate mixed salts, respectively. The thermotropic liquid crystal of the thallium(I) n -pentanoate transforms into a more stable liquid-crystal phase, which appears in the phase diagram between 380 and 488 K and for $x = 0$ up to $x = 0.56$. The crystal structure of thallium(I) propanoate and of the two mixed salts were obtained via X-ray synchrotron radiation diffraction measurements. These compounds present a bilayered structure similar to the two pure lithium salts previously found by our group.

1. Introduction

Polymorphism and/or polymesomorphism are one of the most interesting aspects of the organic salts in general, and of metal alkanoates in particular. The stepwise melting process from the totally ordered crystalline phase at very low temperature until the isotropic liquid can be rather complicated, involving all of the transitions taking place as solid-to-solid, solid–mesophase, mesophase–mesophase, and melting. Thereby, different solid (plastic crystal, rotator,^{1,2} or condit³) or fluid mesophases (liquid crystal), as well as polymorphs in the crystal phase can be found in these salts.

Although liquid-crystal formation in alkali soaps was discovered by Vorlander⁴ in 1910, it is only after five decades that the organic salts are being widely studied, providing an important advance in the characterization of different mesophases. Many workers have studied in detail the mesomorphism of alkali, alkaline earth, and transition metal soaps, often finding very complex phase behavior. Numerous reviews^{5–14} on organic salts and their formation of ionic liquid crystals are available.

The long-chain members of the organic salt series have received more attention than the short-chain ones because they form thermotropic mesomorphs more easily. The first member exhibiting thermotropic mesophase depends on the metal; e.g., for the sodium or thallium series, they are the propanoate and pentanoate members, respectively.⁵ Mirnaya and co-workers¹⁵ have investigated many binary phase diagrams of short-chain metal alkanoates and reported the surprising formation of

mesomorphism, even when none of both components are mesogens, but “potentially mesogenic compounds”. According to these authors, the reason for the appearance of an ionic liquid crystal mesophase would be the different size of the cations, which increases the electrical anisotropy of the carboxylates, favoring the formation of the liquid-crystal mesophases.

A variety of binary systems with common cations or common anions formed by alkali alkanoates have been analyzed, and some of them were reviewed and critically evaluated.¹⁶ In particular, some of the already studied binary systems are the ones between lithium and cesium alkanoates, from formates to butyrates.¹⁷ In these four cases, a mixed salt with the composition 2:1 between LiCn:CsCn (where n is the total number of carbons in the alkanoate anion, hereafter) is formed, and a liquid-crystal phase appears from the acetates mixture, even when the shortest members of the CsCn and LiCn series presenting mesogenicity are the ones with 6 and 12 C atoms, respectively. In addition, the formation of two mixed salts (with a composition of 1:1 and 2:1) and a stable liquid crystal phase was detected in the LiC4–RbC4 binary system, studied by us.¹⁸ The size of thallium(I) is comparable to the cesium or rubidium ones: thus, this cation could be appropriate in order to stabilize the probable liquid-crystal phase in the mixtures with LiCn compounds. Moreover, thallium(I) is a low polarizing cation that forms weaker bonds than alkali cations, and the melting points of TICn compounds are much lower than those of the corresponding alkali carboxylates, and so the mesogenic phase in their binary systems are expected to appear at even lower temperatures than for pure TICn members.

Thallium(I) and lithium alkanoates (TICn and LiCn) have been widely studied in the past decades by several techniques, such as adiabatic calorimetry,^{19–30} DSC,^{31–44} DTA,^{45,46} XRD,^{47,48} and others.⁴⁹ However, many aspects about the thermal behavior,

* Corresponding author. Tel.: +91-3944306. Fax: +91-3944135. E-mail: cheda@quim.ucm.es.

[†] BM16-Laboratori de Llum Sincrotó (LLS).

[‡] BM25-Spline.

[§] Departamento de Química Física I, Universidad Complutense.

^{||} Departamento de Crystalografía y Mineralogía, Universidad Complutense.

Li and Tl(I) Propanoates and Pentanoates Binary Systems

- (50) Cheda, J. A. R.; Fernández-García, M.; Ferloni, P.; Fernández-Martín, F. *J. Chem. Thermodyn.* **1991**, *23*, 495–502.
- (51) Mc Bain, J. W.; Stewart, A. *J. Phys. Chem.* **1933**, *37*, 675–684.
- (52) Mc Bain, J. W.; Field, M. C. *J. Phys. Chem.* **1933**, *37*, 920–924.
- (53) Pacor, P.; Spier, H. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1968**, *45*, 338–342.
- (54) Brouwer, H. W.; Spier, H. L. *Proc. 3rd Int. Conf. Thermal Anal.* **1971**, *3*, 131–144.
- (55) Lynch, M. L.; Pan, Y.; Laughlin, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 357–361.
- (56) Fernández-García, M.; Cheda, J. A. R.; Westrum, E. F.; Fernández-Martín, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 371–381.
- (57) Mirnaya, T. A.; Dradah, V. S.; Yaremchuk, G. G. *Z. Naturforsch.* **1999**, *54a*, 685–688.
- (58) Sheldrick, G. M. *SHELXS 97*; University of Göttingen: Germany, 1997.
- (59) Sheldrick, G. M. *SHELXL 97*; University of Göttingen: Germany, 1997.
- (60) Aragon, E.; Jarret, K.; Satre, P.; Seboun, A. *J. Therm. Anal. Cal.* **2000**, *62* (1), 211–225.
- (61) Huang, S. H.; Wang, R. J.; Mak, T. C. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, *5*, 1379–1381.
- (62) Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- (63) Roisnel, T.; Rodríguez-Carvajal, J. *Mater. Sci. Forum* **2002**, *378–381*, 118–126.
- (64) Boulton, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 724–731.
- (65) Altomare, A.; Caliandro, R.; Camalli, M.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A. G. G.; Rizzi, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 1025–1028.

J. Phys. Chem. B, Vol. 114, No. 31, 2010 **10085**

- (66) Altomare, A.; Camalli, M.; Cuocci, C.; da Silva, I.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A. G. G.; Rizzi, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 760–767.
- (67) Favre-Nicolin, V.; Cerný, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 734–743.
- (68) (a) Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B* **1993**, *192*, 55–69. (b) Rodríguez-Carvajal, J. *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter* **2001**, *26*, 12–19.
- (69) Busico, V.; Ferraro, A.; Vacatello, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (18), 4055–4058.
- (70) Dumbleton, J. H.; Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 301–307.
- (71) Lewis, E. L. V.; Lomer, T. R. *Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 702–710.
- (72) Macdonald, A. L.; Murray, A.; Freer, A. A.; Henderson, K. *Acta Crystallogr. C* **1995**, *51*, 404–406.
- (73) Martínez Casado, F. J.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Cheda, J. A. R.; Sánchez Arenas, A.; López de Andrés, S.; García-Barriocanal, J.; Rivera, A.; León, C.; Santamaría, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (18), 6826–6831.
- (74) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo, M. I.; López-Andrés, S.; Garrido, L.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (51), 16601–16609.
- (75) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692.
- (76) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751–767.

JP1031702

Artículo 12 (Capítulo 4.1.1)

CRYSTAL GROWTH & DESIGN **2015**, *15*, 497–509

Study of the Polymorphism in Copper(II) Decanoate through Its Phase Diagram with Decanoic Acid, and Texture of the Columnar Thermotropic Liquid Crystal Developable Domains in This and Similar Systems

M. Ramos Riesco, F. J. Martínez-Casado, J. A. Rodríguez Cheda, M. I. Redondo Yélamos, A. Fernández-Martínez, and S. López-Andrés

Study of the Polymorphism in Copper(II) Decanoate through Its Phase Diagram with Decanoic Acid, and Texture of the Columnar Thermotropic Liquid Crystal Developable Domains in This and Similar Systems

M. Ramos Riesco,[†] F. J. Martínez-Casado,^{*,‡} J. A. Rodríguez Cheda,[†] M. I. Redondo Yélamos,[†] A. Fernández-Martínez,^{§,||} and S. López-Andrés[⊥]

[†]Departamento de Química, Física I, Facultad Ciencias Químicas, and [⊥]Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

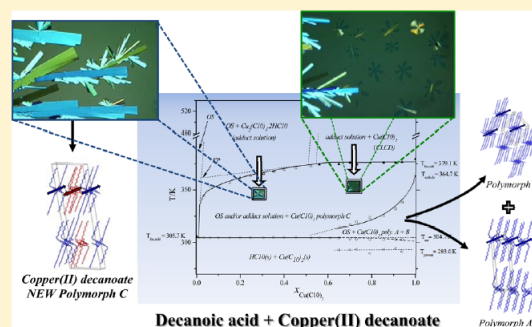
[‡]Max IV Laboratory, Lund University, Ole Römers väg 1, 223 63, Lund, Sweden

[§]CNRS, ISTERre, F-38041 Grenoble, France

^{||}Université Grenoble Alpes, ISTERre, F-38041 Grenoble, France

Supporting Information

ABSTRACT: A new third polymorph of copper(II) decanoate has been found by two methods: from the crystallization of the salt–acid solution and from a specific thermal treatment of the polymorph obtained in *n*-heptane. The new polymorph, whose crystal structure has been solved for the first time, is the most stable from the thermodynamic point of view. It presents a bilayer structure, but with two different types of paddle-wheels catenae with opposite orientations. This polymorphism as well as the temperature vs composition phase diagram of the system, $[(1-x)\text{C}_9\text{H}_{21}\text{CO}_2\text{H} + (x)(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{CO}_2)_2\text{Cu}]$, were solved by differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, pair distribution function, and optical microscopy. The singularities of the phase diagram are (a) a Krafft-like process of molecular association of the copper(II) decanoate into the acid solution, at about $T = 361.5\text{ K}$ and $x = 0.022$ (forming salt–acid adducts of 1:1 stoichiometry); (b) a fusion transition as an invariant ($T = 379.1\text{ K}$) of the solid salt in excess from the copper(II) decanoate crystal phase to the discotic liquid crystal, forming homeotropic developable domains (seen for the first time in these systems) of the pure salt into the saturated acid solution. These domains are seen not only in the copper(II) decanoate but also in other members of the series, at high salt concentration in the corresponding acid solution, and allow identification of the hexagonal columnar discotic structure of the mesophase (with the exception of the copper(II) butanoate, where the tetragonal domains with tilted disks, paddle-wheels, were seen in the same salt–acid region).



1. INTRODUCTION

Binary phase diagrams between organic salts and its corresponding acids have been object of study for a long time. Many alkaline alkanoate–alkanoic acid binary systems have been studied since the early McBain's publication in the 1920s on the palmitic acid–sodium palmitate, and oleic acid–potassium oleate systems.¹ Later, in the third quarter of the past century, the interest in organic salts and their mixtures increased greatly with the valuable reviews published by Gordon,² Lind,³ and Franzosini and Sanesi.^{4,5} It is remarkable that in these systems the two members must have in common the same chain to avoid the formation of more than two components in the system.

1.1. Most Interesting Features of the Organic Acid–Organic Salt Systems Are the Formation of Acid Soaps

and Mesotectic Point. Acid Soaps. Acid soaps are molecular associations of the alkanoate anion with the carboxylic group of the acid by hydrogen bonding. Depending on the metallic cation size, one or more acid soaps of different stoichiometries (1:1, 1:2, 1:3, 2:3, etc.)^{1,6} can be formed with either congruent or incongruent melting points (peritectic). In alkaline salt–organic acid binary mixtures, the second case is more common due to the big difference of the melting points of the acid and the salt. The K^{1b} and Ti^{7} binary systems form only one 1:1 molecular association.

Received: October 23, 2014

Revised: November 18, 2014

Published: November 24, 2014

- (28) (a) Mrozinski, J.; Heyduk, E.; Korabik, M. *Bull. Polish Acad. Chem.* **1994**, 42 (2), 169–180 (and references therein). (b) Mrozinski, J. New trends of molecular magnetism. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2534–2548. (c) Jaskova, J.; Miklos, D.; Korabik, M.; Jorik, V.; Segléa, P.; Kalinaková, B.; Hudecová, D.; Svorec, J.; Fischer, A.; Mrozinski, J.; Lis, T.; Melnik, M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2711–2720.
- (29) Giroud-Godquin, A. M.; Maitlis, P. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 375–402.
- (30) Giroud-Godquin, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 1485–1499.
- (31) Abied, H.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Weber, P.; Giroud-Godquin, A. M.; Marchon, J. C. *Liq. Cryst.* **1987**, 2 (3), 269–279.
- (32) Ibn-Elhaj, M.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Giroud-Godquin, A. M.; Marchon, J. C. *Liq. Cryst.* **1992**, 11 (5), 731–744.
- (33) Guillon, D.; Skoulios, A. *J. Phys. IV* **1996**, 6, C4–41–C4–47.
- (34) Park, S.-H.; Lee, Y.-J.; Huh, Y.-D. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11763–11765.
- (35) Kim, Y. H.; Kan, Y. S.; Jo, B. G.; Jeong, J. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **445**, 231–238.
- (36) Zabinska, G.; Ferloni, P.; Sanesi, M. *Thermochim. Acta* **1987**, 122, 87.
- (37) Cheda, J. A. R.; Fernández-García, M.; Ungarelli, P.; Fernández-Martín, F.; Ferloni, P. *Langmuir* **2000**, 16, 5825–5830.
- (38) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- (39) Chupas, P. J.; Qiu, X. Y.; Hanson, J. C.; Lee, P. L.; Grey, C. P.; Billinge, S. J. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 1342–1347.
- (40) (a) Hammersley, A. P.; Svensson, S. O.; Hanfland, M.; Fitch, A. N.; Häussermann, D. *High Press. Res.* **1996**, 14 (4–6), 235–248. (b) Hammersley, A. P., Fit2D V9.129 Reference Manual V. 3.1; In *ESRF Internal Report*; ESRF98HA01T, 1998.
- (41) Juhás, P.; Davis, T.; Farrow, C. L.; Billinge, S. J. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 46, 560–566.
- (42) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Redondo, M. I.; Sánchez Arenas, A.; Cheda, J. A. R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, 108 (2), 399–413.
- (43) Burrows, H. D.; Ellis, H. A. *Thermochim. Acta* **1982**, 52, 121–129.
- (44) Petricek, S.; Petri, M. *Thermochim. Acta* **1997**, 302, 35–39.
- (45) Adriaanse, N.; Dekker, H.; Coops, J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1964**, 83, 557–572.
- (46) Schaake, R. C. F.; van Miltenburg, J. C.; de Kruif, C. G. *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, 14, 771.
- (47) Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 87, 73–77.
- (48) Kékicheff, P. J. *Colloid Interface Sci.* **1989**, 131 (1), 133–152.
- (49) Redondo, M. I.; García, M. V.; González-Tejera, M. J.; Cheda, J. A. R. *Spectrochim. Acta* **1995**, 51A, 341–347.
- (50) Maldivi, P.; Guillon, D.; Guiroud-Godquin, A.-M.; Marchon, J.-C.; Abied, H.; Dexpert, H.; Skoulios, A. *J. Chim. Phys.* **1989**, 86, 1651–1664.
- (51) Abied, H.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Dexpert, H.; Guiroud-Godquin, A.-M.; Marchon, J.-C. *J. Phys. (Paris)* **1988**, 49, 345–352.
- (52) Chandrasekhar, S.; Ranganath, G. S. *Adv. Phys.* **1986**, 6, 507–596.

Supporting Information

Study of the Polymorphism in Copper(II) Decanoate
through its Phase Diagram with Decanoic Acid, and
Texture of the Columnar Thermotropic Liquid Crystal
Developable Domains in this and similar systems.

M. Ramos Riesco,^a F. J. Martínez-Casado,^{b} J. A. Rodríguez Cheda,^a M. I. Redondo Yélamos,^a A. Fernández-Martínez,^{c,d} and S. López-Andrés.^e*

^a Departamento de Química-Física I, Facultad Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain.

^b Max IV Laboratory - Lund University. Ole Römers väg 1. 223 63, Lund, Sweden.

^c CNRS, ISTerre, F-38041 Grenoble, France

^d Université Grenoble Alpes, ISTerre, F-38041 Grenoble, France

^e Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad Ciencias Geológicas, Universidad Complutense. 28040 Madrid, Spain.

*Corresponding author. Email: francisco.martinez@maxlab.lu.se

1.- Normalization of thermograms.

With the aim to be able to compare the thermograms to each other, the output data of dq/dt (J/g) values were multiplied by the average molecular mass of each mixture, defined as

$$M_{\text{mixture}} = M_{\text{acid}} \cdot X_{\text{acid}} + M_{\text{salt}} \cdot X_{\text{salt}}$$

The enthalpies thus measured on these normalized thermograms are, directly *enthalpies per one mole of mixture*.¹

2.- DSC thermograms

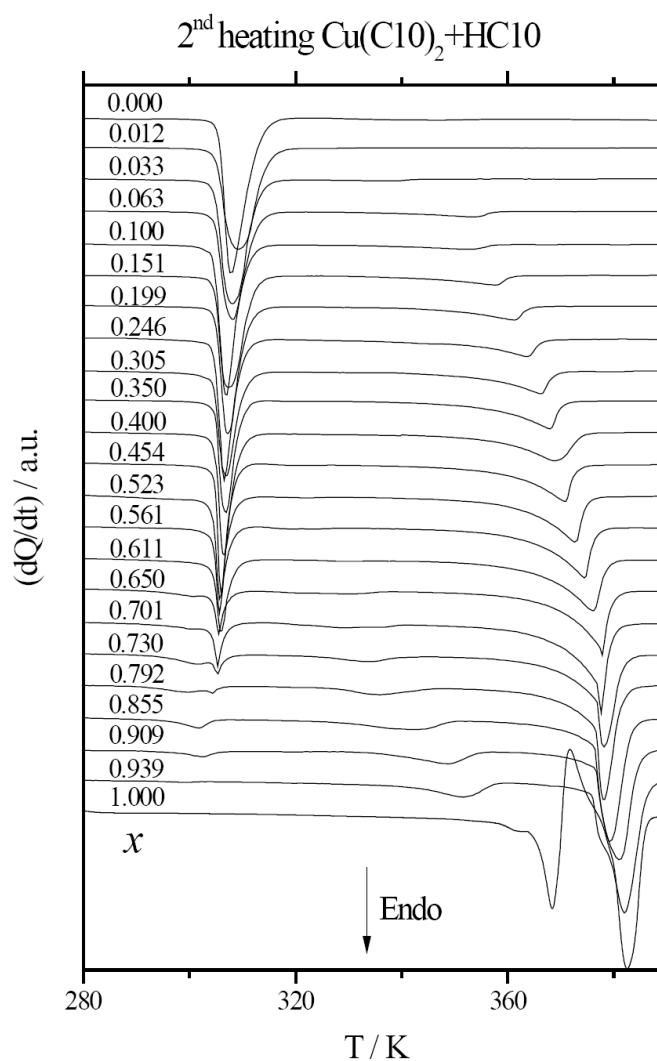


Figure SI.1 DSC second heating thermograms at different mole fractions, all registered at HR = 5°C·min⁻¹.

3.- Identification of the phases in each region of the phase diagram.

The identification of the components and phases in the two phases separation and homogeneous regions of the phase diagram, as well as all of the solubilization and invariant processes, could be carried out with the help of several techniques, taken measurements at several selected mixtures and temperatures of the phase diagrams (see figures: SI.2, for FTIR; SI.3, for PDF; and SI.4 for PXRD).

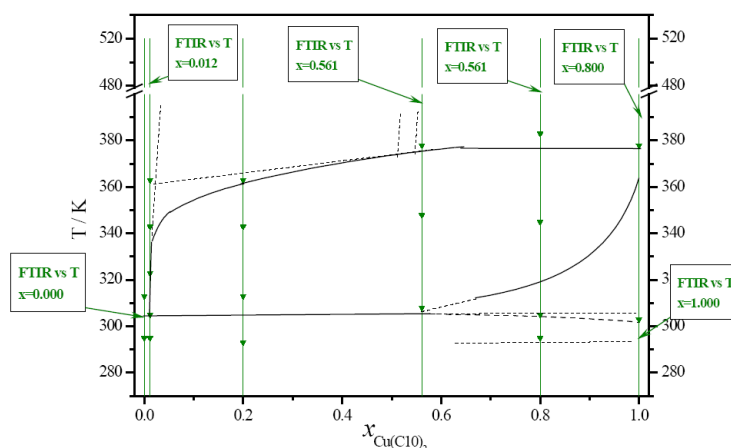


Figure SI.2 Selected mixtures (green vertical lines) at selected temperatures (green triangles), which FTIR spectra were taken.

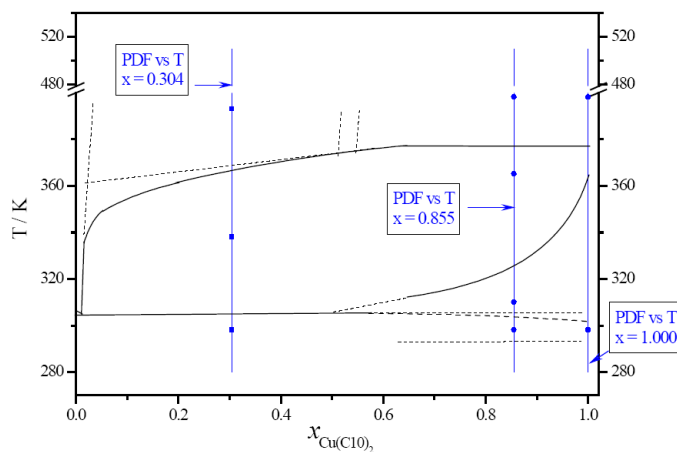


Figure SI.3 Selected mixtures (blue vertical lines) at selected temperatures (blue circles), at which PDF graphs were taken.

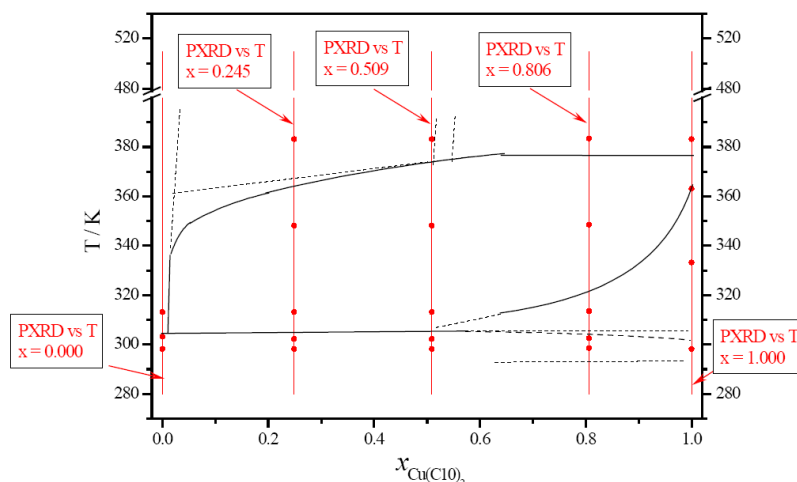


Figure SI.4 Selected mixtures (red vertical lines) at selected temperatures (red circles), at which XRD patterns were taken.

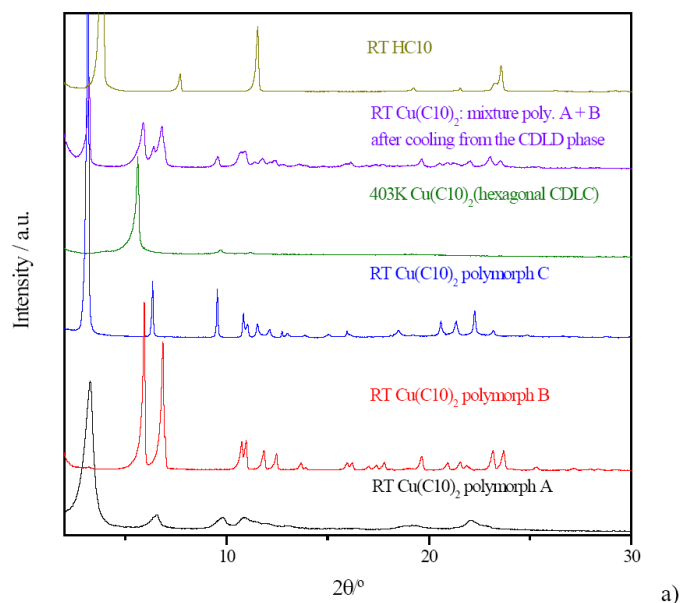
The identification of the A, B and C polymorphs of the pure salt in the different two phases regions of the phase diagram (see Fig 6a) was carried out by PXRD at different mole fractions and different temperatures (see Fig 11). These are the main features found by this technique:

- The structures of polymorphs A and C are very similar, as explained in the article. However some differences can be observed by PXRD: a) due to the use of n-heptane as a solvent in the synthesis, polymorph A shows low crystallinity; b) the 1st reflection of polymorph A, 001 ($2\theta = 3.28^\circ$), appears very close to the 1st one of polymorph C, 200 ($2\theta = 3.17^\circ$), and so the corresponding reflexions of the planes corresponding to the bilayers; c) polymorph C present three characteristic and relatively strong reflexions between 20 and 23° ($11-2$, $51-2$ and $60-4$), that makes the recognition of this polymorph easier (see Fig. SI.5b).
- Polymorph B and the CDLC phase show a similar hexagonal packing of the paddle-wheel catenae. The first reflections of both phases appear at relatively close values (5.91 and 4.62) (see Fig. SI.5a). This difference can be explained from the state of the alkyl chains: ordered in the polymorph and melted in the liquid crystal phase, so the d-spacing in the latter is higher (and the

2θ value is lower) due to steric reasons. The resemblance of both phases is the reason why polymorph B is only formed on cooling from CDLC phase (pure $\text{Cu}(\text{C10})_2$ and compositions with $x > 0.56$ in the phase diagram).

- Polymorph C is more stable than polymorph B because the conversion of polymorph B into C was observed by PXRD on a mixture of polymorphs A and B (see Fig 11 d). This conversion from B to C only takes place when there are crystals of C, so B melts into the CDLC phase and, immediately, it crystallizes into C. Crystals of C act as seed for the crystallization process.
- The acid is the solvent of the fluid phases. Its reflexions only appear below the eutectic effect (see Fig. 11 b to d). Through out all the experiments carried out in this work, it could be clearly seen that the acid greatly favors the formation of the polymorph C.
- The swelling effect in the CDLC phase is observed at higher concentrations in the phase diagram due to the presence of acid (see Fig. SI.6), as expected. This swelling effect had been observed too in copper alkanoates with other solvents.^{Error! Bookmark not defined.2-4} Thus, the column spacing of the columnar discotic phase increases with the acid concentration.

4.- PXRD patterns of the pure components and mixtures at specified temperatures and concentration



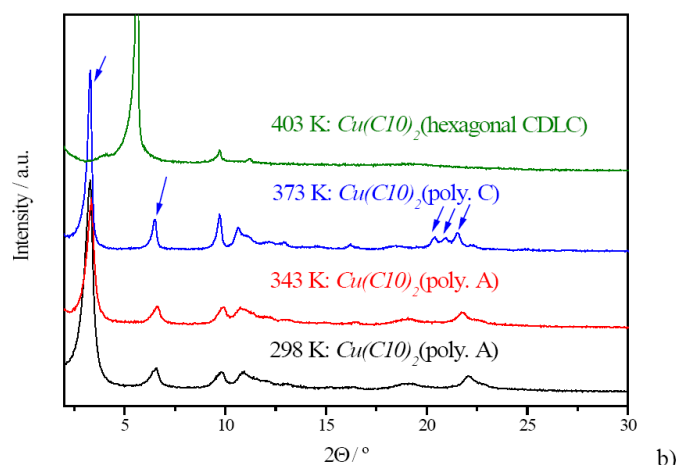


Figure SI.5. a) Diffractograms of *HC10* and the pure $\text{Cu}(\text{C10})_2$ (three polymorphs, hexagonal CDLC and mixture obtained by cooling from the liquid crystal phase); b) diffractograms showing the conversion of polymorph A into polymorph C on heating.

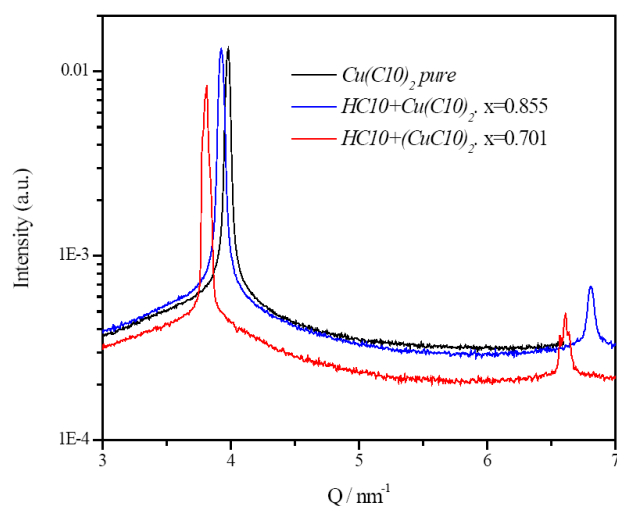


Figure SI.6.- Diffractograms of the pure $\text{Cu}(\text{C10})_2$ and two mole fractions (specified in the figure) taken at 393 K, where a swelling effect of the decanoic acid on the column spacing of the columnar discotic phase is observed: the spacing increases with the acid concentration.*

* SAXS measurements were performed at the MAX-lab synchrotron beamline I911-4, equipped with a PILATUS 1M detector (Dectris). The scattering vector q range ($q = 4\pi / \lambda \sin\theta$, where $\lambda = 0.91 \text{ \AA}$) was calibrated with a silver behenate sample. The measurements were performed at 393 K.

5.- The herringbone structure in Polymorph C

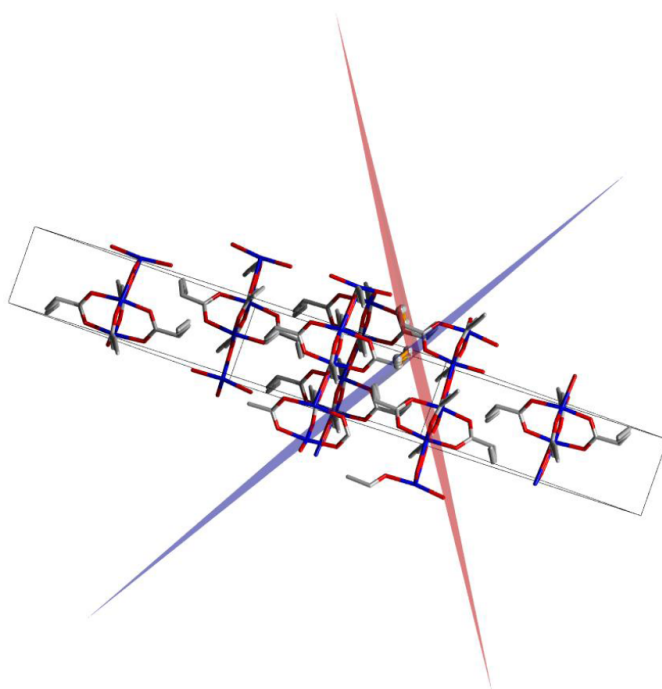


Figure SI.7. The planes show the two different orientations of the alkyl chain in the polymorph C of copper(II) decanoate, showing the herringbone structure.

6.- FTIR spectra at specified temperatures for the pure components

A new band at 1616 cm^{-1} begins to appear. The intensity of this band increases with temperature and is the only one remaining at temperatures higher than 343 K. This frequency shift of the salt band points to the formation of a ordinary solution of the salt in the acid without paddle-wheels.

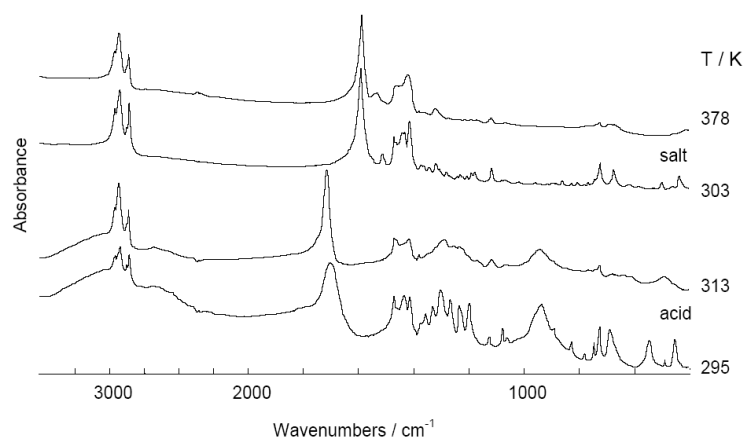


Figure SI.8 FTIR spectra of decanoic acid in solid and liquid phases (bottom) and FTIR spectra of solid and liquid crystal copper(II) decanoate (upper).

The IR of binary mixtures with high salt molar fraction changes with temperature in a way similar to that of the pure salt (Figure 8 A and B).

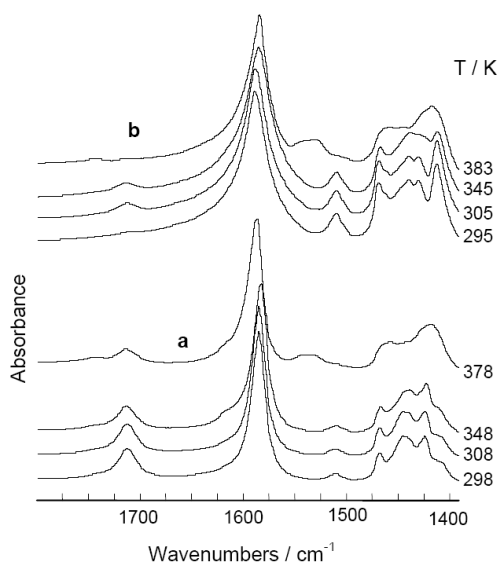


Figure SI.9 Carboxylic region FTIR spectrum of $HC10 + Cu(C10)_2$ ($x = 0.561$) (a) and $x = 0.800$ (b) at different temperatures.

7.- Topology of the Chandrasekhar developable domains⁵

This topology is shown starting from the paddle-wheel disk at molecular label (see Fig SI.10).

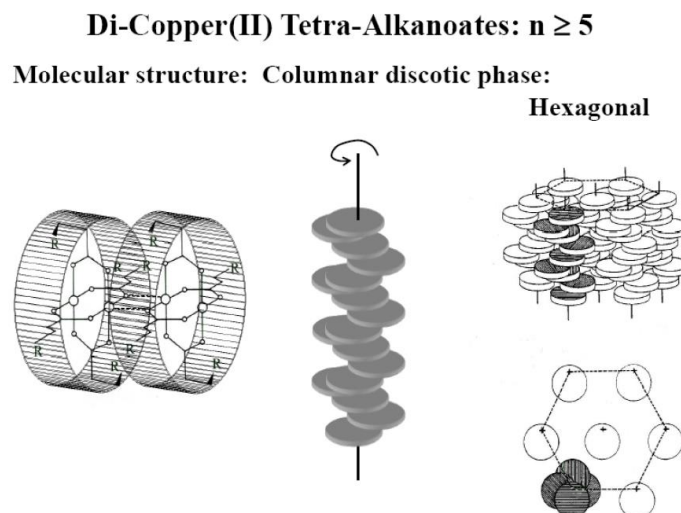


Figure SI.10 The formation of columns of the hexagonal discotic liquid crystal phase.

The most general deformations that can occur maintaining unperturbed the hexagonal lattice involve only the **bending** distortion of the columns. The problem reduces to one of finding physical planes P perpendicular to the columns, the envelope of these planes defining the “developable” surface D

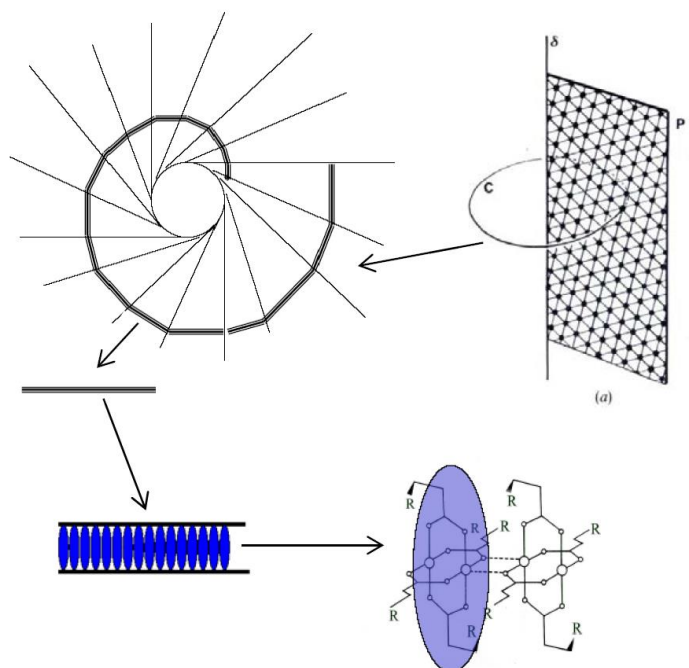


Figure SI.11. Developable domain formation in the columnar phase at molecular level. The bending of the disk columns can be observed.

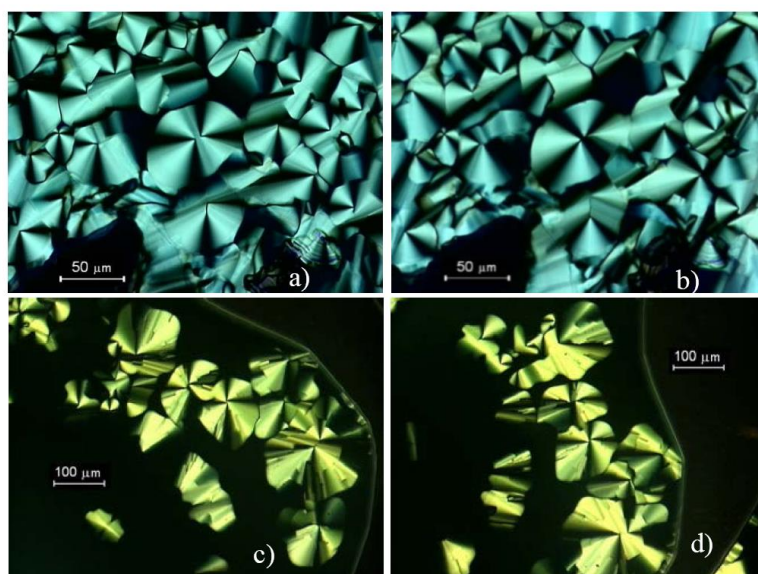


Figure SI.12 Developable domains in: a) butanoic acid-copper(II) butanoate, at 164.7°C, with cross polars, and b) same preparation, polars rotated +45°, c) pentanoic acid-copper(II) pentanoate. Hexagonal columnar discotic mesophase, $x = 0.611$. t 109.7 °C with cross polars: and d) same preparation rotated 45° maintaining fixed the polars.

8.- The tilted disk structure of copper(II) butanoate

The same results can be seen in figure 14 (see article) where a tetragonal developable domain taken in the same system is shown. This domain appeared by bending the columnar arrays until a spatial domain with axial symmetry is formed. At the end, these domains stop of growing when the very well-known texture shown in figure 13(see article) is formed.

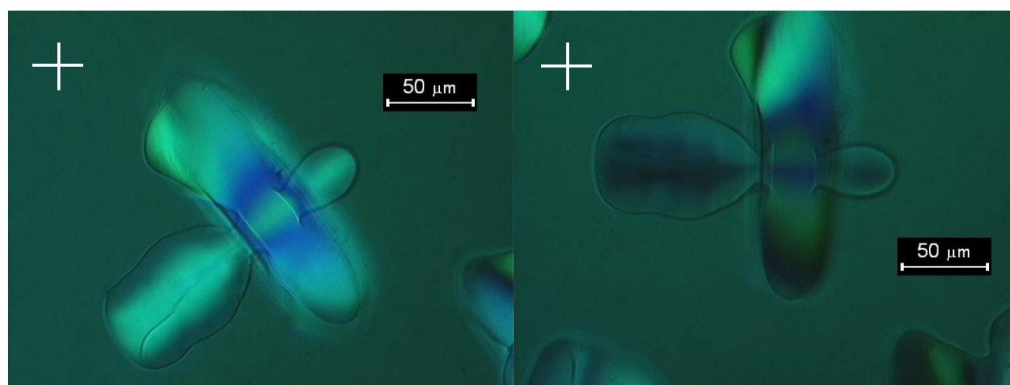


Figure SI.13. $HC4-Cu(C4)_2$: developable domains showing rotational symmetry, at 468 K. Fixed cross polars and sample rotated. Optical anisotropy is observed, proving that the disks are tilted.

References

- ¹ Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M. ; Cheda, J. A. R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 73–77.
- ² Ibn-Elhaj, M., Guillon, D., Skoulios, A., Giroud-Godquin, A.M., Marchon, J.C., *J Phys II France* **1992**, *2*, 2197-2206.
- ³ Terech P., Achaffauser V., Maldivi P., and Guenet J.M., *Europys Lett.* 1992, *17*, 515-521.
- ⁴ Seghrouchni, R., Skoulios, A. *J. Phys. II France* **1995**, *5*, 1385-1405.
- ⁵ Chandrasekhar, S.; Ranganath, G. S. *Advances in Physics* **1986**, *6*, 507-596.

Artículo 13 (Capítulo 4.1.2)

Termotropismo y liotropismo en sistemas binarios alcanoato de talio(I) y ácido alcanoico: n-dodecanoato + n-dodecanoico.

Libro RSEF. La investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y Química. **2006** Eds. J. M. Ortiz de Zárate Leira y M. Khayet Souhaimi. Real. Volumen único, pp 263-271

Real Sociedad Española de Física, Fac. C. Físicas. UCMN. Madrid. ISBN: 84-934739-3-9

Marcos Fernández-García, F. Fernández-Martín, Marta Fernández-García, F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, y J. A. Rodríguez Cheda

**La Investigación del Grupo
Especializado de Termodinámica de
las Reales Sociedades Españolas de
Física y de Química.
Volumen 3. Año 2006.**

Editores: *José María Ortiz de Zárate Leira*
Mohamed Khayet Souhaimi



**Real Sociedad Española de Física
Madrid, 2006**

Este volumen contiene una selección de las comunicaciones presentadas en la reunión: *Termo-2006: X Encuentro Inter-bienal del Grupo Especializado de Termodinámica (GET) de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química*. El Escorial, 13-15 septiembre de 2006.

Comité Organizador Termo-2006

José María Ortiz de Zárate Leira
Manuel Domínguez Alonso
Pedro Dimas Sanz Martínez
Mohamed Khayet Souhaimi

Comité Científico Termo-2006

Carlos Casanova Roque (Universidad de Valladolid)
Francisco Cuadros Blázquez (Universidad de Extremadura)
Manuel Domínguez Alonso (Instituto del Frío - CSIC)
Josefa Fernández Pérez (Universidad de Santiago de Compostela)
M^a Rosario Heras Celemín (Ciemat)
José Antonio Ibáñez Mengual (Universidad de Murcia)
José María Ortiz de Zárate Leira (Universidad Complutense)

Grupo Especializado de Termodinámica - RSEF

Presidente: Jaime Amorós Arnau
Vicepresidentes: José Luis Legido Soto, María Teresa Mora Aznar
Secretario: José Ramón Solana Quirós
Tesorero: Eulogio Jiménez Cuesta
Vocales: David Jou Mirabent, Carlos Casanova Roque, Cristóbal Fernández Pineda, Santiago Matos López, Josefa Fernández Pérez, M^a Rosario Heras Celemín, Gerardo Pardo Sánchez, Angela Calvo Redondo

Editores de este volumen

José María Ortiz de Zárate Leira (Universidad Complutense)
Mohamed Khayet Souhaimi (Universidad Complutense)

©Real Sociedad Española de Física

Edita: Real Sociedad Española de Física, Facultad de Física, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España

ISBN: 84-934738-3-9

Depósito Legal: M-51611-2006

Maquetación: Grupo A.D.I., Martín de los Heros, 66, 28008 Madrid, España

*La Investigación del Grupo Especializado
de Termodinámica de las Reales Sociedades
Españolas de Física y de Química.
Vol. 3, año 2006, pp. 263–271.*

Termotropismo y liotropismo en sistemas binarios alcanoato de talio(I) y ácido alcianoico: n-dodecanoato + n-dodecanoico

Marcos Fernández-García¹, Fernando Fernández-Martín², Marta
Fernández-García³, Francisco J. Martínez Casado⁴, Miguel Ramos
Riesco⁴, José Antonio Rodríguez Cheda⁴

¹*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC),
Campus Cantoblanco, 28049-Madrid*

²*Instituto del Frío (CSIC), Ciudad Universitaria, 28040-Madrid*

³*Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC),
Juan de la Cierva 3, 28006-Madrid*

⁴*Dpto Química-Física I, Facultad de Química,
Universidad Complutense, 28040-Madrid*

e-mail de contacto: fermarfer@if.csic.es

Resumen

El comportamiento fásico y los fenómenos de asociación y agregación entre los componentes del sistema binario de n-dodecanoato (laurato) de talio(I) y ácido n-dodecanoico (láurico) se han estudiado mediante la construcción de los correspondientes diagramas de temperatura y entalpía vs. composición. Tanto los componentes puros como alrededor de 25 mezclas se han analizado por calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X. Los principales efectos caracterizados fueron: 1) Reacción eutéctica, 2) Asociación unimolecular sal/ácido por enlace de hidrógeno, que experimenta una transición polimórfica y fusión peritética muy energética, 3) Reacción eutectoide de formación de disoluciones sólidas de miscibilidad limitada, 4) Reacción mesotética por agregación de la fase polimórfica más estable de la sal con una fase líquida para formar una serie continua de mesofases liotrópicas de tipo esméctica A y textura cónico-focal. Todas las reacciones fueron caracterizadas en naturaleza, estequiometría y datos termodinámicos de temperaturas y entalpías de transición.

1. Introducción

Estudios previos sobre sales de talio(I) de ácidos carboxílicos normales han puesto de manifiesto que estos alcianoatos, del propanoato al tetradecanoato, presentan un

exacerbado polimorfismo en estado cristalino, particularmente localizado a temperaturas subambiente, y, dependiendo de la longitud de cadena parafínica, mesomorfismo termotrópico. Las distintas fases han sido caracterizadas desde el punto de vista termodinámico y espectroscópico [1, 2, y referencias allí citadas]. Por otra parte, se ha comprobado que todos estas sales se asocian equimolecularmente con sus respectivos ácidos alcanicos mediante fuerte enlace de hidrógeno con formación de un compuesto molecular que presenta una transición sólido/sólido inmediatamente antes de su fusión incongruente por reacción peritética de alto contenido energético [3]. El estudio de los diagramas de fase de dichos sistemas binarios sal/ácido se viene desarrollando de una manera sistemática, habiéndose caracterizado los correspondientes a las longitudes de cadena de 7 [4], 10 [5], 11 [6] y 14 [7] átomos de carbono, siendo particularmente exhaustivo el correspondiente al heptanoato de talio(I)/ácido heptanoico. Los sistemas presentan una mayor complejidad a medida que aumenta la longitud de cadena polimetilénica. Este trabajo está dedicado al estudio del comportamiento térmico del sistema binario n-dodecanoato (laurato) de talio(I)/ácido n-dodecanoico (láurico).

2. Experimental

2.1. Materiales

El ácido n-dodecanoico (láurico) fue Fluka puriss. (> 99 % pureza) recrystalizado dos veces en etanol (Fluka p.a.). El n-dodecanoato (laurato) de talio(I) se preparó por métodos previamente descritos para la serie de alcanos [8], esencialmente por reacción heterogénea entre el ácido dodecanoico en etanol anhidro y carbonato de talio(I) (Fluka purum grade, > 99 %) en ligero exceso de carbonato a fin de evitar contaminación del dodecanoato con el ácido dodecanoico.

Las mezclas binarias (~ 4 g) se prepararon por pesadas (± 0.1 mg) de los respectivos componentes, que se dispusieron en tubos de vidrio Pirex con tapón roscado, fundiéndose la mezcla física dos veces para homogenización del producto resultante. Se prepararon alrededor de 25 mezclas binarias cubriendo todo el intervalo de fracciones molares (± 0.002).

2.2. Métodos

2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El comportamiento térmico se estudió con un DSC7/TAC7DX/PC Perkin Elmer (Norwalk, CT, USA) previamente calibrado en temperatura (puntos de fusión del galio, ácido esteárico e indio) y potencia calorífica (entalpía de fusión del indio). Las muestras de aprox. 15-20 mg, pesadas (± 0.002 mg) mediante una Microbalance PE D-4, se encapsularon herméticamente a fin de evitar riesgos de contaminación del detector. El comportamiento térmico de las mezclas (4-6 réplicas) se determinó por barrido de calentamiento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en el intervalo de temperatura de -25 a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo purga de $30\text{ cc}/\text{min}$ de N_2 puro, seguido de otro segundo tras enfriamiento a la misma velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y tiempo de atemperamiento de 5 min para comparar distinto tipo de cristalización. Las temperaturas (t , $^{\circ}\text{C}$) y entalpías de transición, normalizadas a mol de mezcla (ΔH , kJ/mol) se determinaron con una aproximación de $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 3 % respectivamente.

Tabla 1: Datos termodinámicos de los componentes puros.

Componente	Tipo ^a	Transiciones de fase					
		Temperatura		ΔH		ΔS	
		(°C)	(K)	(kJ/mol)	1/(R K)	(J/mol K)	1/(R)
A (ácido)	A/L	42.3	315.5	36.4	4380	115.4	13.9
S (sal)	S _{VII} /S _{VI}	5.5	278.8	0.49	58.9	1.76	0.21
	S _{VI} /S _V	9.2	282.4	0.98	117.8	3.47	0.42
	S _V /S _{IV}	11.7	284.9	1.78	214.1	6.25	0.75
	S _{IV} /S _{III}	19.0	292.2	1.18	141.9	4.04	0.49
	S _{III} /S _{II}	37.8	311.0	4.63	556.9	14.90	1.79
	S _{II} /S _I	80.8	353.4	2.96	356.0	8.38	1.01
	S _I /LC(neat)	123.9	397.1	5.59	672.3	14.08	1.69
	LC/L	197.3	470.5	2.03	244.1	4.31	0.52
	SVII→L			19.6	2357	7.19	6.78

^aNúmeros romanos indican fases cristalinas polimórficas.

$R = 8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

2.2.2. Difractometría de rayos X (RXD)

La identificación de fases coexistentes en determinados dominios del diagrama de fases se hizo mediante difracción de RX por medidas en el intervalo $0.5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, con incremento $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ y 2.0 s de tiempos de barrido con un Difractómetro Siemens D5000 con Generador Kristalloflex (Siemens AG, Karlsruhe, Alemania), provisto de una célula de alta temperatura Paar HTK-10 (Antón Parr KG, Graz, Austria), y radiación $\text{CuK}\alpha$ (Ni filtrada, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)

3. Resultados y discusión

3.1. Componentes individuales, ácido (A) y sal (S)

El ácido n-dodecanoico presentó una curva de muy aguda (Figura 1a) con temperatura y entalpía de fusión (Tabla 1) en buen acuerdo con resultados de la bibliografía [9]. El n-dodecanoato de talio(I) presentó una curva DSC compleja (Figura 1b) con varias transiciones cristal/cristal y mesomorfismo termotrópico ya conocida (step wise process) [10], y datos termodinámicos consistentes con resultados previos (Tabla 1). Otros eventos como transiciones no cooperativas que implicaron *bumps* en la línea base, con cambios notables de capacidad calorífica, también pudieron observarse [1] con claridad. El laurato de talio necesitó cerca de 200°C para el proceso de fusión que empezó con una serie de diferentes transiciones polimórficas en estado sólido (S_i/S_{i-1}), siguió con la formación de una mesofase termotrópica (LC) y concluyó con el *clearing* a líquido isotrópico (L).

3.2. Mezclas binarias

Las Figuras 2 y 3 muestran curvas DSC típicas y normalizadas (mol de mezcla) de todas y cada una de las fracciones molares ($x = x_{\text{sal}}$).

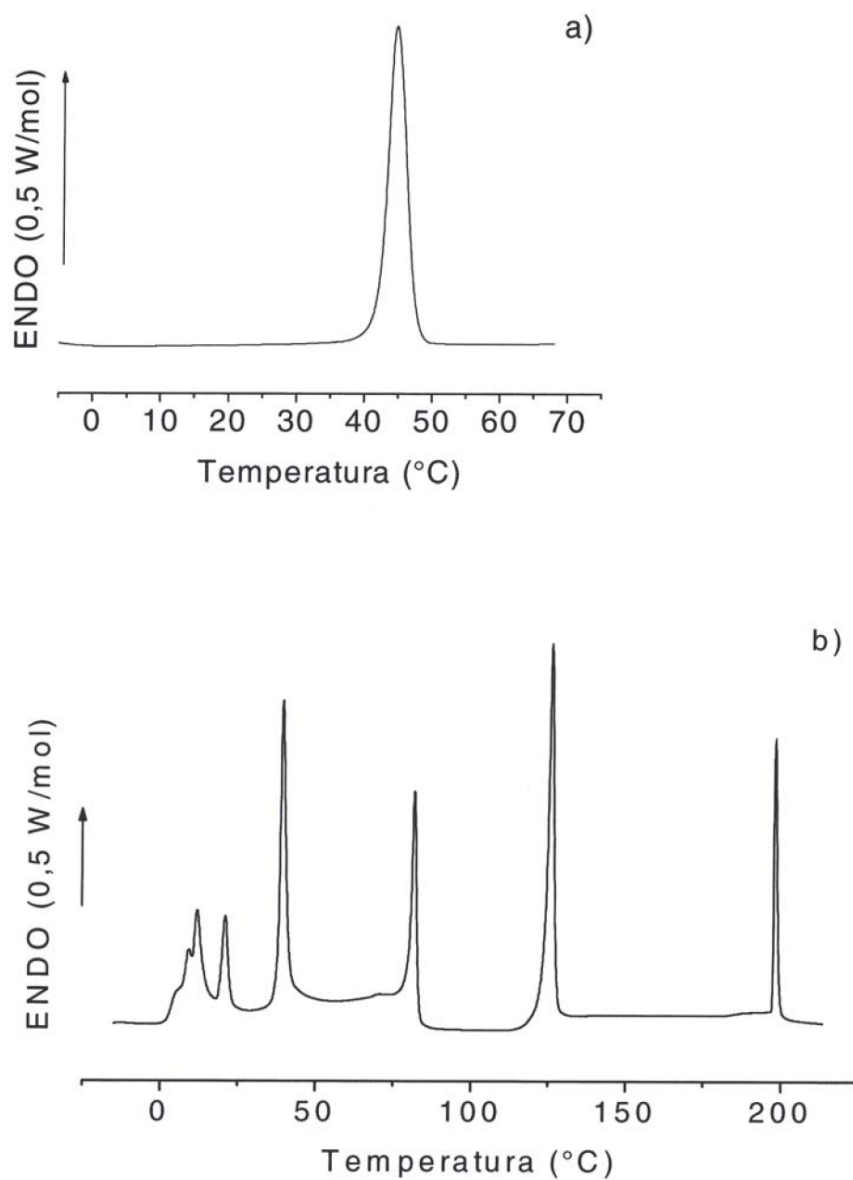


Figura 1: Curvas DSC normalizadas de las transiciones de fase de los componentes puros: a), ácido n-dodecanoico y b), n-dodecanoato de talio(I).

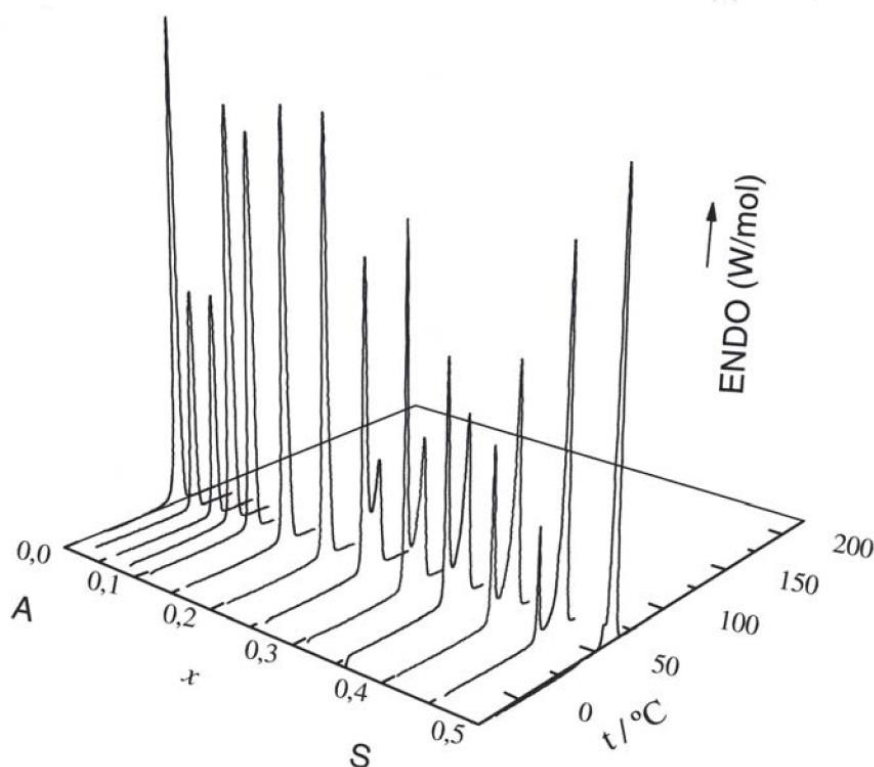
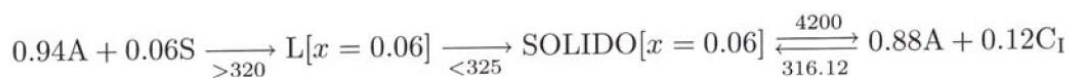


Figura 2: Curvas DSC de las fracciones molares x

Los correspondientes datos termodinámicos permitieron levantar los respectivos Diagramas de Fase tanto Temperatura-Composición como Entalpía-Composición, según se muestra en las Figuras 4, y 5 respectivamente.

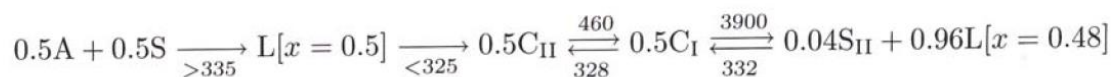
Los principales eventos térmicos fueron convenientemente caracterizados en dominio de existencia, naturaleza, estequiometría y datos termodinámicos de temperaturas y entalpías de transición, como sigue:

• **Reacción eutéctica E:**



donde $L[x]$ indica líquido isotrópico de composición x , y C_I se refiere a la fase cristalina I de un compuesto molecular C. Las cantidades que figuran encima y debajo de las flechas de reacción se refieren a los valores $\Delta H(1/R \text{ K})$ y $T(\text{K})$ de los respectivos procesos. La reacción tiene lugar en el intervalo $0 \leq x \leq 0.5$, con efecto máximo en el punto E(316.2, 0.06) del diagrama $T - x$.

• **Asociación monomolecular:** sal-ácido por enlace de hidrógeno (C), que experimenta una transición polimórfica (C_{II}/C_I) y fusión peritética P muy energética,



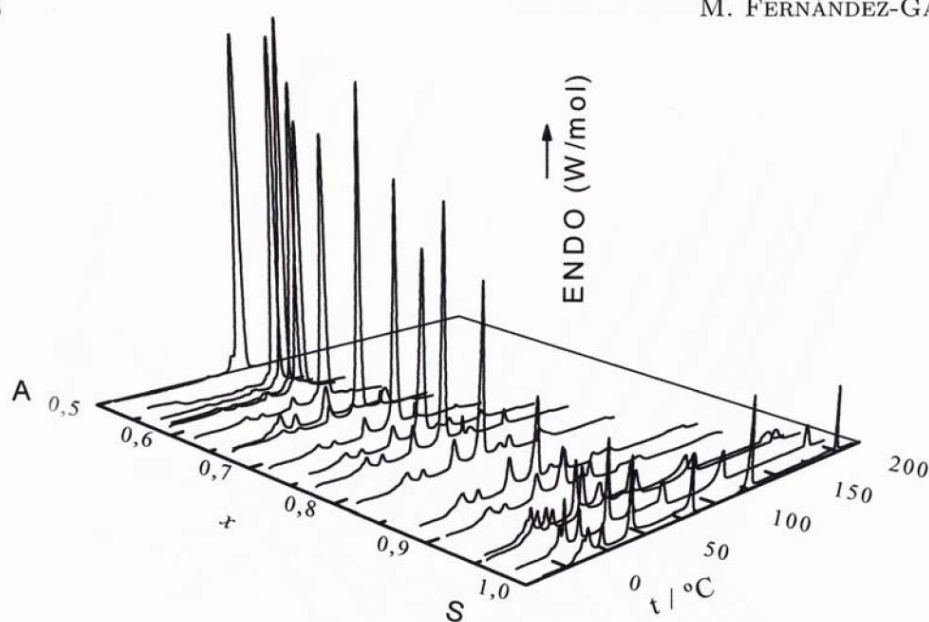


Figura 3: Curvas DSC de las fracciones molares $0.5 \leq x \leq 1$.

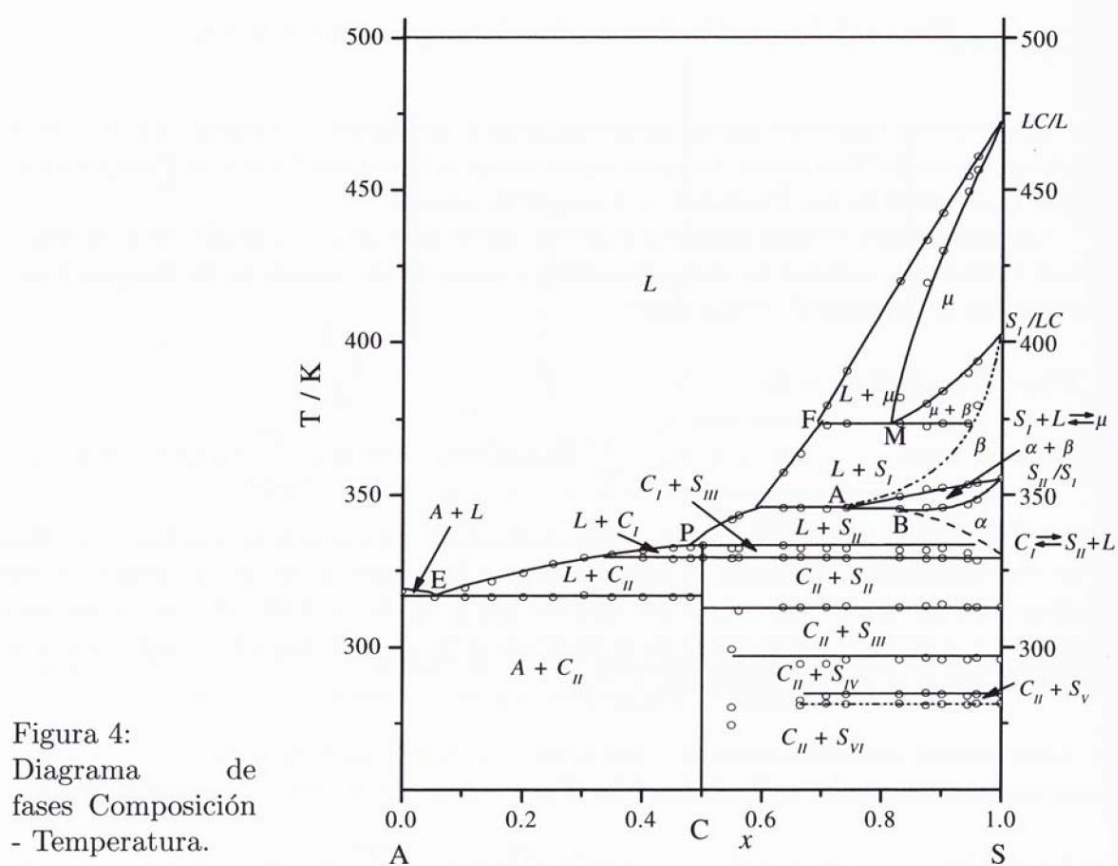


Figura 4:
Diagrama de
fases Composición
- Temperatura.

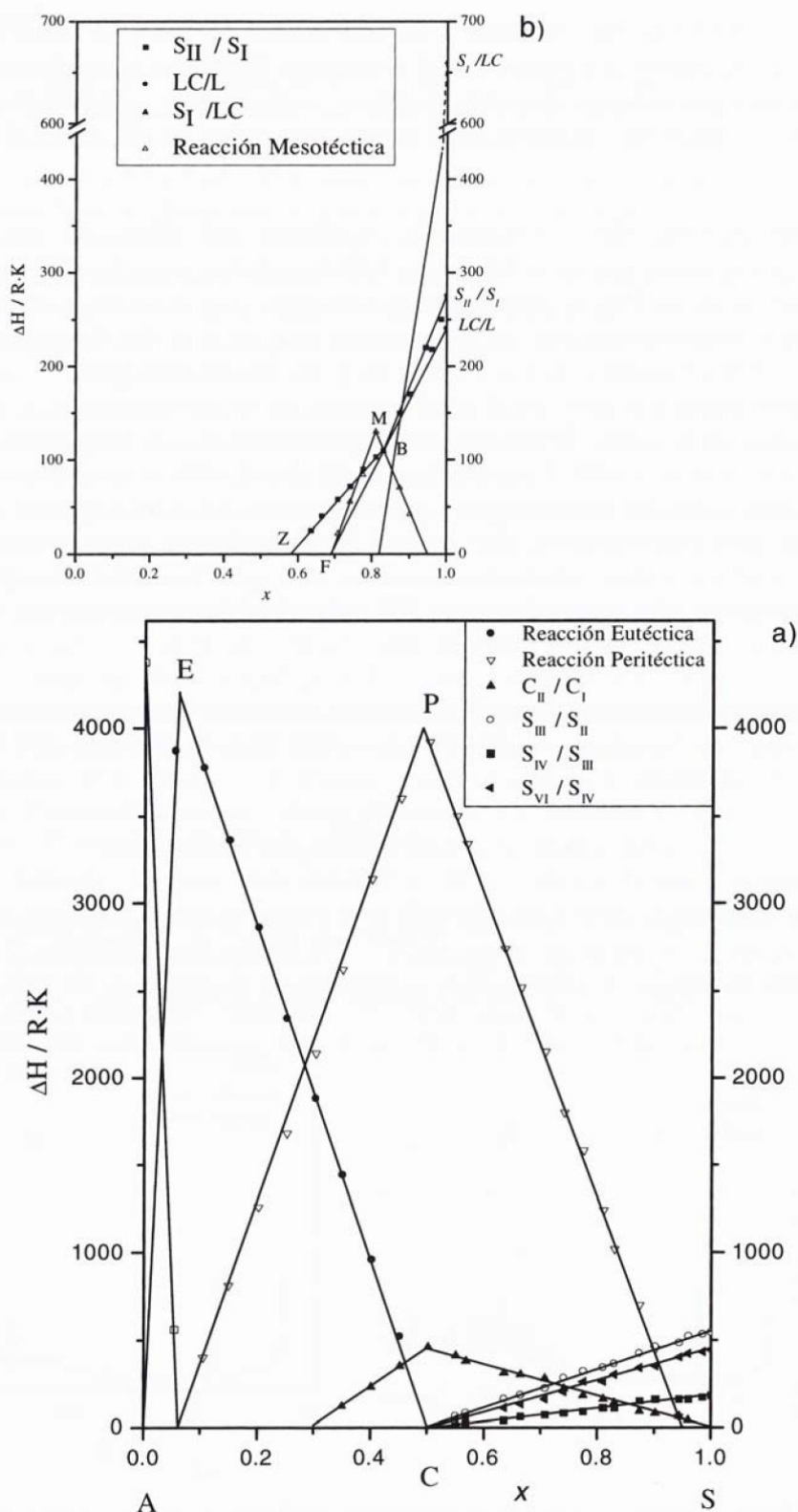


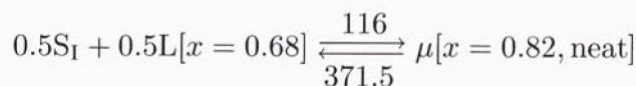
Figura 5: Diagrama de fases Entalpía-Composición: a), Transiciones Polimórficas y Reacciones Eutéctica y Peritética; b), Reacción Mesotéctica y Transiciones asociadas.

donde S_{II} se refiere a la fase cristalina II del dodecanoato de talio. El balance energético de esta reacción peritética indica que el compuesto molecular acumula con creces los contenidos entálpicos de sus dos componentes. La reacción se extiende en el intervalo $0.06 \leq x \leq 1$, con efecto máximo en el punto peritético P(332, 0.48) del diagrama $T - x$.

• **Reacción eutectoide:** de formación de disoluciones sólidas de miscibilidad limitada, cuya formulación no se establece definitivamente pues la solución planteada en el diagrama de la Fig. 4 tiene carácter tentativo. Las disoluciones sólidas α y β parecen estar relacionadas con las fases cristalinas S_{II} y S_I del dodecanoato, según sugieren los difractogramas de las Figuras 6a y 6b respectivamente.

La transformación de α en β tendría lugar en el intervalo $0.74 \leq x \leq 1$, con efecto máximo en el punto B(345.5, 0.83) del diagrama $T - x$; lo que produciría una zona de coexistencia $\alpha + \beta$. Así pues, para $0.59 \leq x \leq 0.74$ la transición polimórfica S_{II}/S_I tendría lugar de forma regular a temperatura constante de 345.5 K y daría lugar al dominio bifásico $L + S_I$. Para $x \geq 0.83$ la disolución sólida a experimentaría *breaking* transformándose heterotérmicamente en β que, finalmente, ocuparía un dominio monofásico a la temperatura de 353.4 K de dicha transición S_{II}/S_I de la sal pura.

• **Reacción mesotética M:** por agregación de la fase polimórfica más estable de la sal con una fase líquida de composición $x = 0.68$ para formar una serie continua de mesofases liotrópicas μ ,



la reacción tiene lugar en el intervalo $0.68 \leq x \leq 0.95$, con efecto máximo en el punto mesotético M(371.5, 0.82) del diagrama $T - x$. La disolución liotrópica μ es una fase *neat*, de tipo esméctico A, con textura cónico-focal y dominios de $\sim 200 \mu\text{m}$.

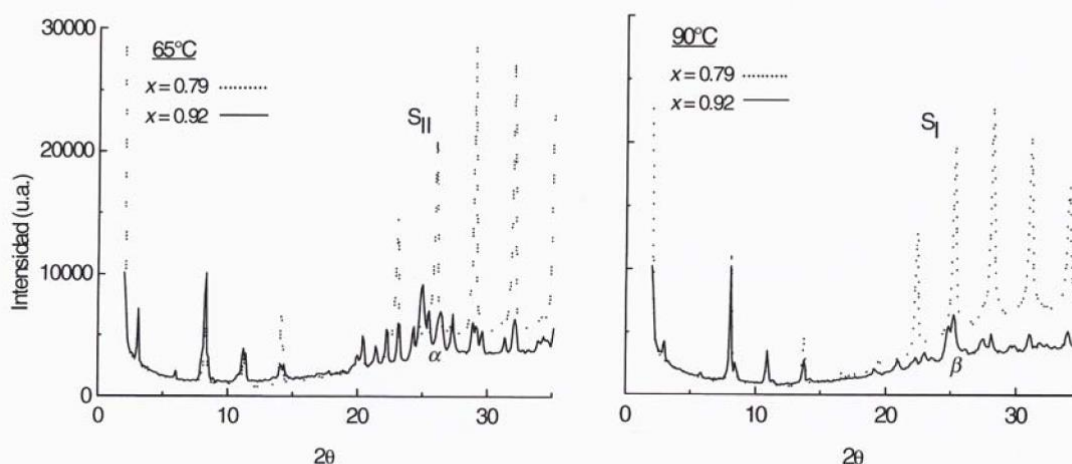


Figura 6: Difractogramas XR de las fracciones molares (x) 0.79 y 0.92 a las temperaturas de 65 (a) y 90 °C (b).

Bibliografía

- [1] J.A.R. Cheda, M.I. Redondo, M.V. García, F.L. López de la Fuente, F. Fernández-Martín, E.F. Westrum. A thermophysical study of the melting process in alkyl chain metal n-alkanoates: The thallium(I) series. *J.Chem. Phys.* 111 (1999) pp. 3590-3598.
- [2] M.V. García, M.I. Redondo, F.L. López de la Fuente, J.A.R. Cheda, E.F. Westrum, F. Fernández-Martín. Temperature dependence of the vibrational spectra of thallium(I) alkanates. *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) pp. 338-344.
- [3] M. Fernández-García, M.V. García, M.I. Redondo, J.A.R. Cheda, M. Fernández-García, E.F. Westrum, F. Fernández-Martín. Molecular association of normal alkanic acids with their thallium(I) salts: a new homologous series of fatty acid metal soaps. *J. Lipid Res.* 38 (1997) pp. 361-372.
- [4] M. Fernández-García, J.A.R. Cheda, E.F. Westrum, F. Fernández-Martín. Interactions in the thallium(I) heptanoate and heptanoic acid system: Association, aggregation and phase behavior. *J. Colloid Interf. Sci.* 185 (1997) pp. 371-381.
- [5] J.A.R. Cheda, M. Fernández-García, P. Ungarelli, P. Ferloni, F. Fernández-Martín. Phase behaviour of the n-decanoic acid + thallium(I) n-decanoate system. *Langmuir* 16 (2000) pp. 5825-5830.
- [6] J.A.R. Cheda, M. Fernández-García, F. Fernández-Martín, A.H. Vetter. [Thallium(I) n-undecanoate + n-undecanoic acid] phase diagram. Manuscrito en preparación.
- [7] J.A.R. Cheda, M. Fernández-García, P. Ferloni, F. Fernández-Martín. [Thallium(I) n-tetradecanoate + n-tetradecanoic acid] phase diagram: formation of a molecular complex. *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) pp. 495-502.
- [8] A.K. Laban, F.L. López de la Fuente, J.A.R. Cheda, E.F. Westrum, F. Fernández-Martín. Thermodynamics of thallium alkanates. VI. Thallium(I) heptanoate revisited. *J. Chem. Thermodyn.* 21 (1989) pp. 375-384.
- [9] R.C.F. Schaake, J.C. van Miltenburg, C.G. Kruif. Thermodynamic properties of the alkanic acids.: II. Molar heat capacities of seven even-numbered normal alkanic acids. *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) pp. 771-778.
- [10] F.L. López de la Fuente, E.F. Westrum, J.A.R. Cheda, F. Fernández-Martín. Thermophysics of thallium(I) alkanates: IV. Heat capacity and thermodynamic functions of thallium(I) n-dodecanoate from 7 to 470 K. *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) pp. 1261-1270.

Artículo 14 (Capítulo 4.2.1)

RSC Advances **2011**, 1, 147-155

Litium-thallium(I) butyrates bynary system: an intermediate salt and liquid crystal from non-mesogenic compounds

F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, I. da Silva, M. I. Redondo Yélamos, and J. A. Rodríguez Cheda.

Cite this: *RSC Advances*, 2011, 1, 147–155

www.rsc.org/advances

PAPER

Lithium–thallium(I) butyrates binary system: an intermediate salt and liquid crystal from non-mesogenic compounds.†

Francisco Javier Martínez Casado,^{ab} Miguel Ramos Riesco,^c Iván da Silva,^{de} María Isabel Redondo Yélamos^c and José Antonio Rodríguez Cheda^{*c}

Received 20th April 2011, Accepted 12th June 2011

DOI: 10.1039/c1ra00089f

The binary system between lithium and thallium(I) butyrates, $[x \text{ LiC}_3\text{H}_7\text{CO}_2 + (1 - x) \text{ TlC}_3\text{H}_7\text{CO}_2]$, where x = mole fraction, has been carefully analyzed, solving the temperature and enthalpy vs. composition phase diagrams. The formation of an intermediate salt or complex with a composition (2 : 1), an ionic liquid crystal phase and a metastable solid solution has been detected. The complex melts incongruently at $T_{\text{fus}} = 494.7 \text{ K}$, with $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}} = 7.70 \text{ kJ}$ per mol of mixture. Its low temperature crystal structure (monoclinic, $P2_1/c$) has been solved and refined using X-ray synchrotron radiation and has been found to be bilayered, as is typical from pure metal alkanoates and, as it happens, for other two analogous intermediate salts studied recently by our group. The liquid crystal phase detected is formed from two non-mesogenic pure compounds, appearing in the binary system between 394.1 and 436.6 K and for $x = 0.10$ up to $x = 0.29$. Binary phase diagrams are shown to be a powerful tool to detect and predict the formation of liquid crystal phases and mixed crystals.

1. Introduction

Organic salts have been widely studied for their properties, due to their characteristic amphiphilic structure: hydrophilic–hydrophobic. In particular, metal alkanoates or metal soaps ($M(\text{Cn})_x$, where M is the metal cation with charge $+x$ and n is the total number of carbons in the alkanoate anion, *e.g.* LiC4: lithium butyrate) are well-known organic salts which are also very interesting by themselves because they may present polymorphism and/or polymesomorphism, depending on the gradual kind of disorder of the different parts. The processes involved in the transition from the totally ordered crystal phase at low temperature to the isotropic liquid phase constitute the “stepwise melting mechanism”. Thus, different solid (plastic crystal, rotator^{1,2} or condisor³) or fluid mesophases (liquid crystal) may appear in these salts, as well as enantiotropic or monotropic polymorphs in the crystal phase.⁵ Another interesting aspect of some of these salts is the ease in which they form different glass

states (amorphous, LC, plastic crystal, condisor or rotator) when cooled down fast from the isotropic liquid.^{6–8}

The presence of the liquid crystal phase in metal soaps was described for the first time in ref. 9 and since then, many pure metal alkanoate series have been studied in order to describe this mesophase formation.^{10–16} The long chain members of the organic salt series have received more attention than the short chain ones because they form liquid crystal phases more easily. In this sense, two factors are responsible for liquid crystal formation: the characteristics of the ionic cation and the chain length. Therefore, longer members (above $\sim 8 \text{ C}$ atoms) of the series usually form this phase. However, the shortest members may not be mesogens but “potentially mesogenic”¹⁷ when mixed with other metal alkanoates or any other salt.

According to Mirnaya and coworkers,¹⁷ the reason for the appearance of an ionic liquid crystal mesophase is the difference in the cation size, which increases the electrical anisotropy of the carboxylates, favoring the formation of the liquid crystal mesophases. Lithium and thallium(I) alkanoates are good candidates for this reason, but also due to the low polarizability of the latter, which is also the cause of the low melting points of thallium(I) alkanoates. Actually, the systems between lithium and thallium(I) propionates and pentanoates have been recently analyzed in depth by our group.¹⁸

Pure lithium and thallium(I) butyrates have been studied separately by different calorimetric techniques, such as adiabatic calorimetry,^{19,20} DSC,^{21,22} and TG.^{23,24} However, the crystal structure of alkanoates belonging to the respective series were solved in the last 2 years, for example LiC4,²⁵ LiC3 and LiC5,²⁶ anhydrous LiC2 and hydrates,²⁷ or TIC3.¹⁸

^aBM16-Laboratori de Llum Sincrotró (LLS), Spanish CRG Beamline at the ESRF, 38043 Grenoble, France. E-mail: fmartine@esrf.fr

^bLaboratorio de Estudios Cristalográficos, Edificio Inst. López Neyra, Avenida del Conocimiento s/n, P.T. Ciencias de la Salud, E-18100 Armilla, Granada, Spain. E-mail: fmarcas@lec.csic.es; Tel: (+34) 958 181621 Lab. 107

^cDepartamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain.

E-mail: cheda@quim.ucm.es; Tel: (+34) 9139443061

^dSpline Spanish CRG Beamline at the ESRF, 6 Rue Jules Horowitz, BP 220, 38043 Grenoble Cedex 09, France

^eInstituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMAC/CSIC, Cantoblanco, 28049, Madrid, Spain

† CCDC reference number 819196. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c1ra00089f

- 18 F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, I. Da Silva, A. Labrador, M. I. Redondo, M. V. García Pérez, S. López-Andrés and J. A. R. Cheda, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**(31), 10075–10085.
- 19 P. Franzosini, S. P. Ngeyi and E. F. Westrum, *J. Chem. Thermodyn.*, 1986, **18**(7), 609–618.
- 20 J. A. R. Cheda, F. Fernández Martín, R. J. Burns and E. F. Westrum, *J. Chem. Thermodyn.*, 1994, **26**(8), 829–838.
- 21 P. Ferloni, M. Sanesi and P. Franzosini, *Z. Naturforsch.*, 1975, **30a**(11), 1447–1454.
- 22 F. L. Fernández Martín, F. L. López de la Fuente and J. A. R. Cheda, *Thermochim. Acta*, 1984, **73**(1–2), 109–115.
- 23 T. Meisel, K. Seybold, Z. Halmos, J. Roth and Cs. Melykuty, *J. Therm. Anal.*, 1976, **10**, 419–431.
- 24 T. Meisel, K. Sybold and J. Roth, *J. Therm. Anal.*, 1977, **12**, 361–369.
- 25 F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, I. Da Silva, M. I. Redondo, A. Labrador and J. A. R. Cheda, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**(3), 759–767.
- 26 F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, M. V. García Pérez, M. I. Redondo Yélamos, S. López-Andrés and J. A. R. Cheda, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**(39), 12896–12902.
- 27 F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco, M. I. Redondo, D. Choquesillo-Lazarte, S. López-Andrés and J. A. R. Cheda, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**(4), 1021–1032.
- 28 P. Franzosini, P. Ferloni, Molten Alkali Metal Alkanoates, IUPAC Solubility Data Series, ed. A. Schiraldi, G. Spinolo, Pergamon Press: Oxford, 1988, Vol. **33**.
- 29 T. A. Mirnaya, G. G. Yaremchuk and V. D. Prisyazhnyi, *Liq. Cryst.*, 1990, **8**, 701–705.
- 30 F. J. Martínez Casado, M. Ramos Riesco and J. A. R. Cheda, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, **87**(1), 73–77.
- 31 V. D. Prisyazhnyi, V. N. Mirny and T. A. Mirnaya, *Ukr. Khim. Zh.*, 1983, **49**, 668–669.
- 32 V. Busico, A. Ferraro and M. Vacatello, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(18), 4055–4058.
- 33 (a) J. W. Mc Bain and A. Stewart, *J. Phys. Chem.*, 1933, **37**, 675–684; (b) J. W. Mc Bain and M. C. Field, *J. Phys. Chem.*, 1933, **37**, 920–924.
- 34 P. Pacor and H. L. Spier, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1968, **45**, 338–342.
- 35 M. Fernández-García, J. A. R. Cheda, E. F. Westrum and F. Fernández-Martín, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **185**, 371–381.
- 36 G. Tammann, *Z. Anorg. Chem.*, 1903, **37**, 303.
- 37 H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65–71.
- 38 T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum*, 2002, **378–381**, 118–126.
- 39 A. Boulif and D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, 2004, **37**, 724–731.
- 40 A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni and R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 1197–1202.
- 41 A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, I. da Silva, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni and R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2005, **38**, 760–767.
- 42 V. Favre-Nicolin and R. Cerný, *J. Appl. Crystallogr.*, 2002, **35**, 734–743.
- 43 (a) J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B*, 1993, **192**, 55–69; (b) J. Rodríguez-Carvajal, *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter*, 2001, **26**, 12–19.
- 44 S. H. Huang, R. J. Wang and T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, **5**, 1379–1381.
- 45 (a) G. Y. Chen, X. Y. Song and T. J. Richardson, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(7), A627–A632; (b) J. Cabana, J. Shirakawa, G. Y. Chen, T. J. Richardson and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, 2010, **22**(3), 1249–1262.
- 46 F. J. Martínez Casado, M. V. García Pérez, M. I. Redondo Yélamos, J. A. R. Cheda, A. Sánchez Arenas, S. López de Andrés, J. García-Barriocanal, A. Rivera, C. León and J. Santamaría, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(18), 6826–6831.
- 47 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction. Gen. Crystallogr.*, 1976, **32**, 751–767.

Anexo II

Acrónimos utilizados

Listado de acrónimos, por orden alfabético, usados en esta Tesis

El criterio seguido para su elección consiste en utilizar las siglas de uso más generalizado en español y las del inglés en caso de duda.

ATR: Reflexión Total Atenuada

API: Ingrediente farmacéutico activo.

CAI: Centro de Apoyo a la Investigación de la UCM.

CRG: Grupos de Investigación Colaboradores (Collaborating Research Groups)

CP: Polímero de coordinación.

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido.

DR-UV-vis: Esfera de reflectancia difusa (accesorio).

EDX: Análisis elemental por espectroscopia de Rayos X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).

ESRF: instalación europea de radiación sincrotrón (European Synchrotron Radiation Facility)

EXAFS: Espectroscopía extendida de estructura fina por absorción de rayos X estructura fina por absorción de rayos x (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

FTIR: Espectroscopia Infrarroja.

HRP-XRD o HRPD: Difracción de Rayos X en polvo de alta resolución.

ILC: Cristal Líquido Iónico.

MDSC: Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada.

MO: Microscopía Óptica

MOF: Compuesto órgano-metálico (Metal Organic Framework).

MS: Espectroscopías de Masas.

nC: Número de átomos de carbono en el alcanoato.

PDF: Análisis de Función de Distribución Radial.

P-ND: : Difracción de Neutrones en Polvo.

P-XRD: Difracción de Rayos X en Polvo.

RMN: Resonancia Magnético Nuclear.

^1H -RMN: de protón.

^{13}C -RMN: de carbono-13.

^{207}Pb -RMN: de plomo-207

SAED: Diagrama de difracción de electrones (*Select Area Electron Diffraction*)

SAXS: Dispersión de Rayos X de Bajo Angulo (*Small-Angle X-ray Scattering*),

SC-XRD: Difracción de Rayos X en Monocristal.

SEM: Microscopia Electrónica de Barrido.

SI: Información complementaria (*Supporting Information*)

SIdI: Servicio Interdepartamental de Investigación de la UAM.

SQUID: Dispositivos superconductores de interferencia cuántica (*Superconducting Quantum Interference Devices*)

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión.

TDA: Análisis Térmico Diferencial.

TGA: Análisis Termogravimétrico.

UAM: Universidad Autónoma de Madrid.

UCM: Universidad Complutense de Madrid.

XRD: Difracción de Rayos X.

2D: Dos dimensiones.

3D: Tres dimensiones